

METHOD FOR PRODUCING OXYALKYLENE POLYMER CONTAINING HYDROLYZABLE SILYL GROUP AND CURABLE COMPOSITION

Publication number: JP2002088148

Publication date: 2002-03-27

Inventor: OTSUKA IWAHIRO; WATABE TAKASHI; SUGIYAMA KAYOKO

Applicant: ASAHI GLASS CO LTD

Classification:

- **international:** C09K3/10; C08G65/336; C08K3/26; C08K5/57; C08L71/02; C09K3/10; C08G65/00; C08K3/00; C08K5/00; C08L71/00; (IPC1-7): C08G65/336; C08K3/26; C08K5/57; C08L71/02; C09K3/10

- **European:**

Application number: JP20000282466 20000918

Priority number(s): JP20000282466 20000918

[Report a data error here](#)

Abstract of JP2002088148

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an oxyalkylene polymer containing hydrolyzable silyl group and having a high molecular weight and a narrow molecular weight distribution.

SOLUTION: The oxyalkylene polymer containing a hydrolyzable silyl group is produced by reacting an alkylene oxide in the presence of a catalyst composed of a composite metal cyanide complex coordinated with a mixture of t-butyl alcohol and other compound as an organic ligand to obtain a polymer having a number-average molecular weight of 5,000-30,000 and a total unsaturation degree of <=0.02 meq/g and converting the terminal hydroxy group of the polymer into a hydrolyzable silyl group.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-88148

(P2002-88148A)

(43) 公開日 平成14年3月27日 (2002.3.27)

(51) Int.Cl.⁷
C 0 8 G 65/336
C 0 8 K 3/26
5/57
C 0 8 L 71/02
C 0 9 K 3/10

識別記号

F I
C 0 8 G 65/336
C 0 8 K 3/26
5/57
C 0 8 L 71/02
C 0 9 K 3/10

デマコード(参考)
4 H 0 1 7
4 J 0 0 2
4 J 0 0 5

審査請求 未請求 請求項の数6 O L (全 12 頁)

(21) 出願番号 特願2000-282466(P2000-282466)

(22) 出願日 平成12年9月18日 (2000.9.18)

(71) 出願人 000000044
旭硝子株式会社
東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(72) 発明者 大塚 敏弘
神奈川県川崎市幸区堀越3丁目474番地2
旭硝子株式会社内
(72) 発明者 渡部 崇
神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地
旭硝子株式会社内
(74) 代理人 100095599
弁理士 折口 信五

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体および硬化性組成物の製造方法

(57) 【要約】

【課題】高分子量で分子量分布の狭い加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体の製造方法。
【解決手段】有機配位子として、t-ブチルアルコールと他の化合物の混合物が配位した複合金属シアン化物錯体を触媒としてアルキレンオキシドを反応させて数平均分子量5000～30000、かつ総不飽和度0.02 meq/g以下の重合体を得、該重合体の末端水酸基を加水分解性シリル基に変換することによる含有オキシアルキレン重合体の製造方法。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】開始剤およびアルキレンオキシド開環重合触媒の存在下にアルキレンオキシドを反応させて、数平均分子量5000～30000、かつ総不飽和度0.02mEq/g以下の水酸基末端オキシアルキレン重合体（重合体（A））を得た後、該重合体（A）の末端水酸基を不飽和基に変換し、さらに該不飽和基に付加反応する官能基と加水分解性シリル基とを有する化合物（B）を反応させることを特徴とする、加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体の製造方法。

【請求項2】アルキレンオキシド開環重合触媒が、有機配位子として、t-ブチルアルコールまたはt-ブチルアルコールと他の化合物が配位した複合金属シアン化物錯体触媒である、請求項1に記載の製造方法。

【請求項3】アルキレンオキシド開環重合触媒が、有機配位子として、t-ブチルアルコールならびに下記式（1）で示される化合物、エタノール、s-ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ベンチルアルコール、イソベンチルアルコール、N,N-ジメチルアセトアミド、エチレングリコールジメチルエーテル、ジェチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、イソブロビルアルコール、ジオキサン、および数平均分子量150以上のポリエーテルから選ばれる1種または2種以上の化合物が配位した複合金属シアン化物錯体触媒である、請求項1に記載の製造方法。

$R^1 - C(CH_3)_2 (OR^0) - OH \cdots \cdots (1)$
ただし、式（1）中、R¹はメチル基またはエチル基、R⁰はエチレン基または該エチレン基の水素原子がメチル基またはエチル基で置換された基、nは1～3の整数である。

【請求項4】アルキレンオキシド開環重合触媒が、亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体に有機配位子が配位して得られる複合金属シアン化物錯体触媒である、請求項2または3に記載の製造方法。

【請求項5】加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体の粘度が25°Cにおいて5Pa·s以上である、請求項1～4のいずれかに記載の製造方法。

【請求項6】請求項1～5のいずれかに記載の方法で製造された加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体に、充填材および硬化触媒を配合することからなる室温硬化性組成物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、湿分存在下で硬化可能な硬化性組成物およびその原料となる加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】加水分解性シリル基を含有する各種重合

10 2

体を硬化させてシーリング材、接着剤などに使用する方法はよく知られており、工業的に有用である。このような重合体のうち、特に主鎖がポリオキシアルキレンである重合体は室温で液状であり、かつ硬化物が比較的低温でも柔軟性を保持するため、シーリング材や接着剤などに利用する場合、好ましい特性を備えている。また、これらの加水分解性シリル基含有重合体をエポキシ樹脂やアクリル樹脂と組み合わせて使用することにより、強度、接着性および耐候性を向上させる方法も広く知られており、工業的に有用な方法となっている。加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体としては、硬化性、伸び、および強度などの物性に優れていることから、比較的高分子量の重合体が使用される。そのような重合体を得る方法として、分子量約3000のポリオキシアルキレンジオールといった入手しやすい分子量のポリオール（以下、易入手ポリオールという）を原料として、多価ハロゲン化合物を反応させて分子量を増大させ、次いで分子末端に不飽和基を導入し、不飽和基に加水分解性基含有水素化ケイ素化合物を反応させる方法（特開昭53-134095号公報、特開昭55-13768号公報）が知られている。また、易入手ポリオールの末端基を不飽和基に変換し、次いで多価水素化ケイ素化合物を反応させて分子量を増大させ、さらに残存する水素化シリル基を加水分解性基シリル基に変換する方法（特開昭55-13767号公報、特開昭55-13768号公報、特開昭59-131625号公報、特開昭57-158226号公報および特開昭58-42691号公報）も提案されている。

【0003】しかしながら、以上公知の方法はいずれも入手しやすい、分子量約3000のポリオキシプロピレングリコールを原料とし、これらを多量化することによって高分子量重合体を得る方法である。したがって、最終目的物である加水分解性シリル基含有重合体は、原料である易入手ポリオールに由来する低分子量の加水分解性シリル基含有有機重合体を多く含み、そのような低分子量の硬化性重合体の存在により、硬化性に劣る欠点があった。一方、開始剤の存在下、複合金属シアン化物錯体を触媒として、アルキレンオキシドを反応させて得られる、高分子量でかつ分子量分布の狭いオキシアルキレン重合体を使用して加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体を製造する方法が、特開平3-72527号公報に記載されている。この方法で得られる重合体は、従来知っていた重合体と比較して、低分子量の重合体含量が少ないとするために、同じ粘度で比較すると、より高分子量化可能なため、硬化性に優れ、大きな破断伸度を持つ特徴がある。しかしながら、このような分子量分布の狭い加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体を含有する硬化性組成物をシーリング材や接着剤などに使用した場合でも、硬化性が未だ不充分の場合が生じていた。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、前記の欠点を解決した硬化性組成物を得ることであり、硬化性が改良された硬化性組成物、およびその原料となる高分子量で分子量分布の狭い加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体を提供することにある。

【0005】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は下記の発明である。開始剤およびアルキレンオキシド開環重合触媒の存在下にアルキレンオキシドを反応させて、数平均分子量5000～30000、かつ総不飽和度0.02 meq/g以下の水酸基末端オキシアルキレン重合体（重合体（A））を得た後、該重合体（A）の末端水酸基を不飽和基に変換し、さらに該不飽和基に付加反応する官能基と加水分解性シリル基とを有する化合物（B）を反応させることを特徴とする、加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体の製造方法。上記加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体の製造方法において、アルキレンオキシド開環重合触媒が、有機配位子として、t-ブチルアルコールまたはt-ブチルアルコールと他の化合物が配位した複合金属シアン化物錯体触媒である製造方法。上記加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体の製造方法において、アルキレンオキシド開環重合触媒が、有機配位子として、t-ブチルアルコールならびに下記式（1）で示される化合物、エタノール、s-ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ベンチルアルコール、イソベンチルアルコール、N,N-ジメチルアセトアミド、エチレングリコールジメチルエーテル（グライム）、ジエチレングリコールジメチルエーテル（ジグライム）、トリエチレングリコールジメチルエーテル（トリグライム）、イソプロピルアルコール、ジオキサン、および数平均分子量150以上のポリエーテルから選ばれる1種または2種以上の化合物が配位した複合金属シアン化物錯体触媒である製造方法。

【0006】

$R^1 - C(CH_3)_2 (OR^0) - OH \dots \quad (1)$
ただし、式（1）中、R¹はメチル基またはエチル基、R⁰はエチレン基または該エチレン基の水素原子がメチル基またはエチル基で置換された基、nは1～3の整数である。上記加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体の製造方法において、アルキレンオキシド開環重合触媒が、亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体に有機配位子が配位して得られる複合金属シアン化物錯体触媒である製造方法。上記加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体の製造方法において、加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体の粘度が25°Cにおいて5Pa·s以上である製造方法。上記加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体に、充填材および硬化触媒を配合することからなる室温硬化性組成物の製造方法。

【0007】

【発明の実施の形態】本発明において、加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体の原料となる水酸基末端オキシアルキレン重合体（重合体（A））は、開始剤およびアルキレンオキシド開環重合触媒の存在下、アルキレンオキシドを反応させて得られる。開始剤としては活性水素含有化合物が使用でき、下記の化合物が挙げられる。下記は1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。また、1分子中に1～4個の活性水素原子を有する化合物が特に好ましい。

水。n-ブタノールなどの一価アルコール。アリルアルコールやプロペニルアルコールなどの1価の不饱和基含有アルコール類。エチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ジプロピレングリコール、1,3-ブロバンジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,5-ペンタンジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,4-シクロヘキサンジオール、グリセリン、ジグリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、グルコース、ソルビトール、シュクロース、メチルグリコシドなどの多価アルコール類。モノエタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミンなどのアルカノールアミン類。ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS、レゾルシン、ハイドロキノンなどのフェノール化合物。エチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ヘキサメチレンジアミンなどの脂肪族アミン類。またはこれらにアルキレンオキシドを反応させて得られる目的物（加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体）より低分子量のオキシアルキレン重合体。

【0008】アルキレンオキシドとしては、エチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、イソブチレンオキシド、エピクロルヒドリン、エピプロモヒドリン、メチルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、ブチルグリシジルエーテル、2-エチルヘキシレングリシジルエーテル、トリフルオロプロピレンオキシドなどが挙げられる。これらは、単独使用でも2種以上の併用でもよい。これらのうち、プロピレンオキシドが好ましい。本発明においてアルキレンオキシド開環重合触媒としては、複合金属シアン化物錯体触媒が好ましい。複合金属シアン化物錯体触媒は、水中でハロゲン化金属塩とアルカリ金属シアノメタレートとを反応させて得られる反応生成物（以下、触媒骨格という）に有機配位子を配位させて製造されるものが好ましい。

【0009】ハロゲン化金属塩の金属としては、Zn(I)、Fe(II)、Fe(III)、Co(II)、Ni(II)、Mo(IV)、Mo(VI)、Al(III)、V(V)、Sr(II)、W(I)、W(VI)、Mn(II)、Cr(III)、Cu(II)、Sn(I)、およびPb(II)から選ばれる1種または2種以上を用いることが好ましい。Zn(II)またはFe(II)が特に

好みしい。アルカリ金属シアノメタレートのシアノメタレートを構成する金属としては、Fe(II)、Fe(II)D、Co(II)、Co(III)、Cr(II)、Cr(III)、Mn(II)、Mn(III)、Ni(II)、V(IV)、およびV(V)から選ばれる1種または2種以上を用いることが好みしい。Co(III)またはFe(III)が特に好みしい。触媒骨格の合成反応は、ハロゲン化金属塩水溶液とアルカリ金属シアノメタレート水溶液の混合により行なうことが好みしく、ハロゲン化金属塩水溶液にアルカリ金属シアノメタレート水溶液を滴下して行なうことがより好みしい。反応温度は0°C以上70°C未満が好みしく、30°C以上70°C未満がより好みしい。触媒骨格としては、Zn₃[Fe(CN)₆]₂、Zn₃[Co(CN)₆]₂、Fe[Fe(CN)₆]、Fe[Co(CN)₆]が好みしい。これらのうちZn₃[Co(CN)₆]₂(すなわ*)

10

*ち、亜鉛ヘキサシアノコバルテート錯体)がより好みしい。

【0010】次に上記触媒骨格に対して有機配位子となる化合物を配位子させる。本発明においては有機配位子としてt-ブチルアルコールまたはt-ブチルアルコールと他の化合物との混合物を使用することが好みしい。t-ブチルアルコールと併用される化合物としては、下記式(1)で示される化合物、エタノール、s-ブチルアルコール、n-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、t-ベンチルアルコール、イソベンチルアルコール、N,N-ジメチルアセトアミド、グライム、ジグラライム、トリグラライム、イソプロビルアルコール、ジオキサン、および数平均分子量150以上のポリエーテルから選ばれる1種または2種以上の化合物が好みしい。

【0011】



ただし、式(1)中、R¹はメチル基またはエチル基、R⁰はエチレン基または該エチレン基の水素原子がメチル基またはエチル基で置換された基、nは1~3の整数である。式(1)で示される化合物として以下の化合物が挙げられる。

エチレングリコールモノーt-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノーt-ブチルエーテル、1,2-ブチレングリコールモノーt-ブチルエーテル、イソブチレングリコールモノーt-ブチルエーテル、エチレングリコールモノーt-ベンチルエーテル、プロピレングリコールモノーt-ベンチルエーテル、1,2-ブチレングリコールモノーt-ベンチルエーテル、イソブチレングリコールモノーt-ベンチルエーテル、ジエチレングリコールモノーt-ブチルエーテル、ジブロビレングリコールモノーt-ブチルエーテル、ジイソブチレングリコールモノーt-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノーt-ベンチルエーテル、ジブロビレングリコールモノーt-ベンチルエーテル、ジイソブチレングリコールモノーt-ベンチルエーテル、トリエチレングリコールモノーt-ブチルエーテル、トリブロビレングリコールモノーt-ブチルエーテル、トリ-1,2-ブチレングリコールモノーt-ブチルエーテル、トリイソブチレングリコールモノーt-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノーt-ベンチルエーテル、トリブロビレングリコールモノーt-ベンチルエーテル、トリ-1,2-ブチレングリコールモノーt-ベンチルエーテル、トリイソブチレングリコールモノーt-ベンチルエーテル。

【0012】これらのうち、t-ブチルアルコールと併用する化合物は、式(1)で表される化合物が特に好み

しく、エチレングリコールモノーt-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノーt-ブチルエーテル、エチレングリコールモノーt-ベンチルエーテル、プロピレングリコールモノーt-ベンチルエーテル、ジエチレングリコールモノーt-ブチルエーテル、ジエチレングリコールモノーt-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノーt-ブチルエーテル、トリエチレングリコールモノーt-ベンチルエーテルがより好みしい。エチレングリコールモノーt-ブチルエーテル、プロピレングリコールモノーt-ブチルエーテル、エチレングリコールモノーt-ベンチルエーテル、プロピレングリコールモノーt-ベンチルエーテルがさらに好みしく、エチレングリコールモノーt-ブチルエーテルが最も好みしい。また、t-ブチルアルコールと他の化合物を併用する場合、その混合割合は、t-ブチルアルコール/他の化合物の質量比が20~95/80~5が好みしい。複合金属シアン化物錯体触媒は、ハロゲン化金属塩とアルカリ金属シアノメタレートとを反応させて得られる触媒骨格を、t-ブチルアルコールまたはt-ブチルアルコールと他の化合物との混合物を含む有機配位子溶液中で加熱攪拌し(熟成工程)、ついで公知の方法により、濾別、洗浄、乾燥させることで製造される。

【0013】本発明において、重合体(A)の製造は以下の条件で行なうことが好みしい。触媒の使用量は活性水素含有化合物に対して1~5000ppmが好みしく、30~2000ppmがより好みしい。アルキレンオキシドの供給方法は、必要量のアルキレンオキシドを数回に分けて供給する方法、またはアルキレンオキシドを連続的に供給する方法が用いられる。アルキレンオキシドの反応は減圧状態から開始しても、大気圧状態から開始してもよい。大気圧状態から反応を開始する場合には、窒素またはヘリウムなどの不活性気体存在下で行なうこと

50

が望ましい。アルキレンオキシドの反応に際して、溶媒を使用してもよい。溶媒として、ベンタン、ヘキサン、ヘブタンなどの脂肪族炭化水素類、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどのエーテル類、またはジメチルスルホキシド、N,N-ジメチルホルムアミドなどの非プロトン性極性溶媒が挙げられる。製造された重合体(A)の数平均分子量は5000~30000、総不飽和度は0.02 meq/g以下である。数平均分子量は8000~25000が好ましく、12000~22000が特に好ましい。総不飽和度は0.015 meq/g以下が特に好ましい。

【0014】重合体(A)の末端水酸基を不飽和基に変換するには、例えば末端水酸基をアルカリ金属またはアルカリ土類金属のアルコキシドとし、次いで不飽和基を有する化合物と反応させる方法が挙げられる。アルコキシドに変換するには、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の水酸化物、アルカリ金属水素化物、およびアルカリ金属アルコキシドが使用できる。アルカリ金属またはアルカリ土類金属化合物の使用量は、重合体(A)の末端水酸基1モルに対して、0.8~1.5モルが好ましく、0.9~1.4モルがより好ましく、0.95~1.3モルが最も好ましい。重合体(A)の末端水酸基をアルコキシドに変換した後に、不飽和基含有化合物と反応させて、末端に不飽和基を有するオキシアルキレン重合体(以下、重合体(C)という)に変換する。不飽和基含有化合物としては、式(2)で表される化合物が使用できる。

【0015】 $\text{CH}_2 = \text{C}(\text{R}^2) - \text{R}^3 - \text{X} \cdots \quad (2)$
ただし、式(2)中、R²は水素原子または炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基、R³は2価の炭化水素基、Xはハロゲン原子である。R³の炭素数は1~10が好ましく、1がより好ましい。Xとしては、フッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子が挙げられるが、塩素原子、臭素原子が好ましい。式(2)で表される化合物の具体例としては、アリルクロリド、アリルブロミド、メタリルクロリド、メタリルブロミドなどが挙げられる。アリルクロリド、メタリルクロリド、アリルブロミドが好ましく、コスト、反応性の点からアリルクロライドがより好ましい。これらは単独使用でも、2種以上の併用でもよい。

【0016】不飽和基含有化合物の使用量は、重合体(A)の末端水酸基1モルに対して0.8~1.9モルが好ましく、0.85~1.7モルがより好ましく、0.9~1.5モルが最も好ましい。0.8モルより少ないと不飽和基末端オキシアルキレン重合体中の不飽和基含有量が低下する。一方、1.9モルより多いと未反応の不飽和基含有化合物量が多くなる。アルコキシド末端オキシアルキレン重合体と不飽和基含有化合物の反応する際は、反応温度は20~160°Cが好ましく、50~150°Cがより好ましく、70~150°Cが最も好ま

しい。生成物の着色を防止するため、窒素やヘリウムなどの不活性ガス存在下に反応を行うことが好ましい。反応時間は、1~7時間が好ましい。不飽和基の導入を行った後に、反応に使用したアルカリ金属またはアルカリ土類金属化合物、副生する無機塩などを公知の方法によって除去精製することが好ましい。

【0017】次に、重合体(C)に、不飽和基に付加反応する官能基(以下、付加反応基といふ)と加水分解性シリル基とを有する化合物(B)(以下、シリル基導入剤(B)といふ)とを反応させて加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体を製造する。シリル基導入剤(B)における付加反応基の数は2以下が好ましく、1がより好ましい。シリル基導入剤(B)としては、下記式(3)、(4)で表される構造の化合物が使用できる。

【0018】 $\text{H}-\text{SiX}_a\text{R}^4_{3-a} \cdots \quad (3)$
ただし、式(3)中のR⁴は炭素数1~20の置換または非置換の1価の炭化水素基、Xは水酸基または加水分解性基である。Xが2個以上存在するときは、Xは互いに同じでも異なってもよい。aは1、2または3である。

【0019】 $\text{HS}-\text{R}^5-\text{SiX}_a\text{R}^4_{3-a} \cdots \quad (4)$
ただし、式(4)中のR⁵は炭素数1~20の2価の炭化水素基、R⁴、X、aは前記に同じである。R⁴としては炭素数8以下のアルキル基、フェニル基およびフルオロアルキル基が好ましい。具体的にはメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ヘキシル基、シクロヘキシル基、およびフェニル基が好ましい。Xとしては、水酸基、ハロゲン原子、アルコキシ基、アシルオキシ基、アミド基、アミノ基、アミノオキシ基、ケトキシメート基、メルカプト基、およびアルケニルオキシ基が挙げられる。メトキシ基、エトキシ基、およびプロポキシ基など炭素数4以下の低級アルコキシ基が好ましい。aは2または3が好ましい。

【0020】式(3)で表される化合物の具体例としては、メチルジメトキシシラン、トリメトキシシラン、トリエトキシシラン、メチルジアセトキシシラン、ジメチルクロロシラン、メチルジクロロシラン、エチルジクロロシラン、トリクロロシランなどが挙げられる。これらの化合物は単独使用でも2種以上の併用でもよい。重合体(C)の末端不飽和基に式(3)で表される化合物を反応させる場合、白金系触媒、ロジウム系触媒、コバルト系触媒、パラジウム系触媒、ニッケル系触媒などの触媒を使用できる。塩化白金酸、白金金属、塩化白金、白金オレフィン錯体などの白金系触媒が好ましい。触媒の添加量は、重合体(C)に対し10~100 ppmが好ましく、30~60 ppmがより好ましい。反応温度は、30°C~150°Cが好ましく、60°C~120°Cがより好ましい。反応時間は、数時間が好ましい。式

(4) で示される化合物としては、3-メルカブトプロピルメチルジメトキシシラン、3-メルカブトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカブトプロピルトリエトキシシランなどが挙げられる。

【0021】重合体(C)の末端不飽和基に式(4)で示される化合物を反応させる場合、ラジカル発生剤、放射線や熱によって反応を開始させることができる。ラジカル発生剤としては、パーオキシド系、アゾ系、またはレドックス系の化合物や金属化合物触媒など、すなわち、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、ベンゾイルペルオキシド、t-ブチルペルオキシド、アセチルペルオキシド、ジソブロピルペルジオキシカーボネートなどが挙げられる。ラジカル発生剤の添加量は、重合体(C)100gに対して0.01~2gが好ましく、0.1~0.8gがより好ましい。反応温度は20~200°Cが好ましく、50~150°Cがより好ましい。反応時間は数時間~数十時間が好ましい重合体(C)と反応させるシリル基導入剤(B)との割合は任意に変化させることが可能である。シリル基導入剤中の付加反応基の総数は、重合体(C)の不飽和基の総数以下であることが好ましい。シリル基数が少ないと、加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体を硬化させて得られる硬化物は柔軟になる。シリル基導入剤の使用割合は、硬化物の物性との兼ね合いで目的とする物性に合わせて任意に選ぶことができる。

【0022】また、加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体の粘度は、製造工程での取り扱い上の理由から、25°Cにおける粘度が30Pa·s以下が好ましく、25Pa·s以下がより好ましい。5Pa·s以上が好ましい。本発明は、上記加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体に、充填材および硬化触媒を配合することからなる硬化性組成物の製造方法である。該硬化性組成物には、さらに添加剤を配合できる。以下に、充填材、硬化触媒およびその他の添加剤について説明する。

(充填材) 充填材としては公知の充填材が使用できる。充填材の具体例としては、表面を脂肪酸または樹脂酸系有機物で表面処理した炭酸カルシウム、該炭酸カルシウムをさらに微粉末化した平均粒径1μm以下の膠質炭酸カルシウム、沈降法により製造した平均粒径1~3μmの軽質炭酸カルシウム、平均粒径1~20μmの重質炭酸カルシウムなどの炭酸カルシウム、フュームドシリカ、沈降性シリカ、無水ケイ酸、含水ケイ酸およびカーボンブラック、炭酸マグネシウム、ケイソウ土、焼成クレー、クレー、タルク、酸化チタン、ベントナイト、酸化第二鉄、酸化亜鉛、活性亜鉛華、シラスバルーン、ガラスバルーン、サランバルーン、ポリアクリロニトリルバルーンなどの有機樹脂バルーン、木粉、バルブ、木綿チップ、マイカ、くるみ穀粉、もみ穀粉、グラファイ

ト、アルミニウム微粉末、フリント粉末などの粉体状充填材、ガラス繊維、ガラスフィラメント、炭素繊維、ケブラー繊維、ポリエチレンファイバーなどの繊維状充填材などが挙げられる。これらの充填材は単独使用でも、2種以上の併用でもよい。

【0023】これらの中で最も一般的なものとしては炭酸カルシウムが挙げられる。この場合膠質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムを併用することが好ましい。膠質炭酸カルシウムと重質炭酸カルシウムの混合比は、10 10 0:1~1:10が好ましく、3:1~1:3がより好ましい。充填材の使用量は加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体100質量部に対して1~1000質量部が好ましく、50~250質量部がより好ましい。

(硬化触媒) 実用上充分な硬化速度を得るために硬化触媒を使用する。硬化触媒としては、以下のスズ化合物が挙げられる。2-エチルヘキサン酸スズ、ナフテン酸スズ、ステアリン酸スズなどの2価スズ化合物。ジブチルスズジラウレート、ジブチルスズジアセテート、ジブチルスズモノアセテート、ジブチルスズマレートなどのジアルキルスズカルボキシレートやジアルコキシスズモノカルボキシレートのような有機スズカルボン酸塩、ジアルキルスズビスアセチルアセトナート、ジアルキルスズモノアセチルアセトナートモノアルコキシドなどのスズキレート化合物、ジアルキルスズオキシドとエステル化合物の反応物、ジアルキルスズオキシドとアルコキシシラン化合物の反応物、ジアルキルスズジアルキルスルフィドなどの4価スズ化合物。

【0024】なお、スズキレート化合物としては、ジブチルスズビスアセチルアセトナート、ジブチルスズビスエチルアセトナート、ジブチルスズビスモノアセチルアセトナートモノアルコキシドなどが挙げられる。また、ジアルキルスズオキシドとエステル化合物との反応物としては、ジブチルスズオキシドとフタル酸ジ-2-エチルヘキシルやフタル酸ジソノニルなどのフタル酸エステルとを加熱混合して反応させ液状にしたスズ化合物が挙げられる。この場合エステル化合物としては脂肪族、芳香族カルボン酸のエステル以外にもテトラエチルシリケートやその部分加水分解縮合物なども使用できる。これらのスズ化合物を低分子アルコキシシランなどと反応または混合した化合物も使用できる。

【0025】また、スズ化合物以外に使用できる硬化触媒としては次のものが挙げられる。有機カルボン酸ビスマス塩、などの他の金属塩。リン酸、p-トルエンスルホン酸、フタル酸、リン酸ビス(2-エチルヘキシル)などの酸性化合物。ブチルアミン、ヘキシルアミン、オクチルアミン、デシルアミン、ラウリルアミン、N,N-ジメチルオクチルアミンなどの脂肪族モノアミン、エチレンジアミン、ヘキサメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレ

ンペントミンなどの脂肪族ポリアミン化合物、芳香族アミン化合物、アルカノールアミン、3-(2-アミノエチル)アミノーブロビルトリメトキシシランや3-アミノブロビルトリメトキシシランなどのアミノシランカップリング剤などのアミン化合物。2価スズ化合物はアミン化合物、特に1級アミン化合物と併用すると、硬化促進効果が向上するので好ましい。また、上記の酸性化合物とアミン化合物などの塩基性化合物を組み合わせることによって、特に高温でより高い効果促進効果を示す。硬化触媒は単独使用でも、2種以上の併用でもよい。硬化触媒の使用量は、加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体100質量部に対して0.1~10質量部が好ましい。

【0026】(可塑剤)可塑剤としては、公知の可塑剤が使用できる。すなわち、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル、フタル酸ジブチル、フタル酸ブチルベンジル、フタル酸イソノニルなどのフタル酸エステル類；アジピン酸ジオクチル、コハク酸ジイソデシル、セバシン酸ジブチル、オレイン酸ブチルなどの脂肪族カルボン酸エステル；ベンタエリスリトルエステルなどのアルコールエステル類；リン酸トリオクチル、リン酸トリクレジルなどのリン酸エステル類；エボキシ化大豆油、4,5-エボキシシクロヘキサン-1,2-ジカルボン酸ジ-2-エチルヘキシルエステル、エボキシステアリン酸ベンジルなどのエボキシ可塑剤；塩素化バラフィン；2塩基酸と2価アルコールとを反応させてなるポリエステル類などのポリエステル系可塑剤；ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシプロピレントリオールやその誘導体、例えばポリオキシプロピレングリコールの水酸基をアルキルエーテルで封止したようなポリエーテル類；ポリオキシプロピレントリオールの水酸基をアリル化合物で封止したようなポリエーテル類；ポリ- α -メチルスチレン、ポリスチレンなどのポリスチレンのオリゴマー類；ポリブタジエン、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体、ポリクロロブレン、ポリイソブレン、ポリブテン、水添ポリブテン、エボキシ化ポリブタジエンなどのオリゴマー類などの高分子可塑剤が挙げられる。これらの可塑剤は単独使用でも、2種以上の併用でもよい。可塑剤の使用量は加水分解性シリル基含有ポリアルキレンオキシド系重合体100質量部に対して0~100質量部が好ましい。

【0027】(接着性付与剤)接着性付与剤としては、(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類、アミノ基含有シラン類、メルカプト基含有シラン類、エボキシ基含有シラン類、カルボキシル基含有シラン類などのシランカップリング剤が挙げられる。(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類としては、3-メタクリロイルオキシプロビルトリメトキシシラン、3-アクリロイルオキシプロビルトリメトキシシラン、3-メタクリロイルオキシプロビルメチルジメトキシシランなどが挙げられ

る。アミノ基含有シラン類としては、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロビルトリエトキシシラン、3-アミノプロビルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロビルトリメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロビルメチルジメトキシシラン、N-(2-アミノエチル)-3-アミノプロビルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロビルトリエトキシシラン、N-[N-ビニルベンジル]-2-アミノエチル]-3-アミノプロビルトリメトキシシラン、3-アニリノプロビルトリメトキシシランなどが挙げられる。

【0028】メルカプト基含有シラン類としては、3-メルカプトプロビルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロビルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロビルメチルジメトキシシランなどが挙げられる。エボキシ基含有シラン類としては、3-グリシジルオキシプロビルトリメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロビルメチルジメトキシシラン、3-グリシジルオキシプロビルトリエトキシシランなどが挙げられる。カルボキシル基含有シラン類としては、2-カルボキシエチルトリエトキシシラン、2-カルボキシエチルフェニルビス(2-メトキシエトキシ)シラン、N-(N-カルボキシルメチル-2-アミノエチル)-3-アミノプロビルトリメトキシシランなどが挙げられる。また、2種以上のシランカップリング剤を反応させて得られる反応物を用いてもよい。反応物の例としてはアミノ基含有シラン類とエボキシ基含有シラン類との反応物、アミノ基含有シラン類と(メタ)アクリロイルオキシ基含有シラン類との反応物、エボキシ基含有シラン類とメルカプト基含有シラン類の反応物、メルカプト基含有シラン類どうしの反応物などが挙げられる。これらの反応物は該シランカップリング剤を混合し室温~150°Cで攪拌することで容易に得られる。その反応時間は特に制限ないが、通常1~8時間であればよい。

【0029】上記の化合物は単独使用でも、2種類以上の併用でもよい。シランカップリング剤の使用量は加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体100質量部に対して0~30質量部が好ましい。また、接着性付与剤として、エボキシ樹脂を添加してもよい。エボキシ樹脂としては、ビスフェノールA-ジグリシジルエーテル型エボキシ樹脂、ビスフェノールF-ジグリシジルエーテル型エボキシ樹脂、テトラブロモビスフェノールA-グリシジルエーテル型エボキシ樹脂などの難燃型エボキシ樹脂、ノボラック型エボキシ樹脂、水添ビスフェノールA型エボキシ樹脂、ビスフェノールA/プロピレンオキシド付加物のグリシジルエーテル型エボキシ樹脂、4-グリシジルオキシ安息香酸グリシジル、フタル酸ジグリシジル、テトラヒドロフタル酸ジグリシジル、ヘキサヒドロフタル酸ジグリシジルなどのジグリシジルエス

テル系エポキシ樹脂、m-アミノフェノール系エポキシ樹脂、ジアミノジフェニルメタン系エポキシ樹脂、ウレタン変性エポキシ樹脂、各種脂環式エポキシ樹脂、N,N-ジグリシジルアニリン、N,N-ジグリシジル-0-トルイジン、トリグリシジルイソシアヌレート、ポリアルキレングリコールジグリシジルエーテル、グリセリンなどの多価アルコールのグリシジルエーテル、ヒダントイイン型エポキシ樹脂、石油樹脂などの不飽和重合体のエポキシ化物などの一般に使用されているエポキシ樹脂やエポキシ基を含有するビニル系重合体などが挙げられる。エポキシ樹脂の使用量は加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体100質量部に対して0~100質量部が好ましい。

【0030】また、エポキシ樹脂の硬化剤（または硬化触媒）を併用してもよい。エポキシ樹脂用硬化剤の具体例としては、たとえば、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペントミン、ジエチルアミノプロピルアミン、N-アミノエチルビペラジン、m-キシリレンジアミン、m-フェニレンジアミン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、イソホロンジアミン、2,4,6-トリス(ジメチルアミノメチル)フェノールなどのアミン類またはそれらの塩類、またはケチミン化合物などのブロックドアミン類、ポリアミド樹脂、イミダゾール類、ジシアンジアミド類、三フッ化ホウ素錯化合物類、無水タル酸、ヘキサヒドロタル酸無水物、テトラヒドロタル酸無水物、ドデセニルコハク酸無水物、ビロメリット酸無水物などのカルボン酸無水物、フェノキシ樹脂、カルボン酸類、アルコール類など、エポキシ基と反応しうる基を平均して分子内に少なくとも1個有するオキシアルキレン重合体（末端アミノ化ポリオキシプロビレングリコール、末端カルボキシル化ポリオキシプロビレングリコールなど）、末端が水酸基、カルボキシル基、アミノ基などで修飾されたポリブタジエン、水添ポリブタジエン、アクリロニトリル-ブタジエン共重合体、アクリル系重合体などの液状末端官能基含有重合体、ケチミン化合物などが挙げられる。エポキシ樹脂用硬化剤の使用量はエポキシ樹脂100質量部に対して0.1~300質量部が好ましい。

【0031】(溶剤) 粘度の調整、組成物の保存安定性向上を目的として、溶剤を添加してもよい。溶剤としては、脂肪族炭化水素類、芳香族炭化水素類、ハロゲン化炭化水素類、アルコール類、ケトン類、エステル類、エーテル類。これらのうち、本発明における硬化性組成物を長期保存する際の保存安定性が向上するのでアルコール類が好ましい。アルコール類としては、炭素数1~10のアルキルアルコールが好ましく、メタノール、エタノール、イソブロパノール、イソアミルアルコール、ヘキシルアルコールが特に好ましい。溶剤の使用量は加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体100質量部に対して0~500質量部が好ましい。

【0032】(脱水剤) 硬化性組成物の貯蔵安定性をさらに改良するために、硬化性や柔軟性に悪影響を及ぼさない範囲で少量の脱水剤を添加できる。脱水剤の具体例としては、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチルなどのオルトギ酸アルキル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチルなどのオルト酢酸アルキル、メチルトリメトキシラン、ビニルトリメトキシラン、テトラメトキシラン、テトラエトキシシランなどの加水分解性有機ケイ素化合物、加水分解性有機チタン化合物などが挙げられる。ビニルトリメトキシラン、テトラエトキシシランがコスト、効果の点から特に好ましい。このような脱水剤は特に一液配合として知られる、硬化触媒を配合物に添加して防湿容器に充填したかたちの製品で特に有効である。

【0033】(チキソ性付与剤) 垂れ性の改善のためチキソ性付与剤を使用してもよい。チキソ性付与剤としては、有機酸処理炭酸カルシウム、水添ひまし油、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、微粉末シリカ、脂肪酸アミドなどが用いられる。チキソ性付与剤の使用量は加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体100質量部に対して、0.1~10質量部が好ましく、2~6質量部がさらに好ましい。

(老化防止剤) 老化防止剤としては、一般に用いられている酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤が適宜用いられる。ヒンダードアミン系、ベンゾトリアゾール系、ベンゾフェノン系、ベンゾエート系、シアノアクリレート系、アクリレート系、ヒンダードフェノール系、リン系、硫黄系の各化合物を適宜使用できる。光安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤は組み合わせて使用することが好ましい。3級および2級のヒンダードアミン系光安定剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系ならびにホスファイト系酸化防止剤からなる群から選ばれる2種以上を組み合わせることが特に効果的である。酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤の使用量は加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体100質量部に対してそれぞれ0.1~10質量部が好ましい。0.1質量部未満では耐候性の改善の効果が少なく、10質量部を越えると効果に大差がなく経済的に不利である。

【0034】(その他) 塗料の密着性や表面タックを長期にわたり改善する目的で、空気酸化硬化性化合物や光硬化性化合物を添加してもよい。空気酸化硬化性化合物としては桐油、アマニ油などに代表される乾性油や、該化合物を変性して得られる各種アルキッド樹脂、乾性油により変性されたアクリル系重合体、シリコーン樹脂、ポリブタジエン、炭素数5~8のジエンの重合体や共重合体などのジエン系重合体、さらには該重合体や共重合体の各種変性物（マレイン化変性、ボイル油変性など）などが挙げられる。光硬化性化合物としては、トリメチロールプロパンなどの多価アルコール、ポリエーテ

ルポリオール、ポリエステルポリオールなどのヒドロキシ化合物とアクリル酸やメタクリル酸を反応させて得られる(メタ)アクリル基を含有する化合物が使用できる。典型的にはトリメチロールプロパントリアクリレートが挙げられる。空気酸化硬化性化合物と光硬化性化合物を併用してもよい。空気酸化硬化性化合物は加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体100質量部に対して0~50質量部が好ましく、光硬化性化合物は加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体100質量部に対して0~50質量部が好ましい。

【0035】また、物性調整のためと表面のべたつき低減のために、加水分解によってトリメチルシラノールを発生する化合物を添加することもできる。この化合物は、2価スズ化合物と1級アミン化合物を硬化触媒とした場合の硬化物のモジュラスを低減し、かつ表面のべたつきを低減する効果がある。トリメチルシラノールを発生する化合物としては、脂肪族アルコール、フェノールなどのトリメチルシリルエーテル一般に使用でき、アルコールの酸性が強いほど硬化を遅くする効果がある。アルコールの種類を任意に変えることで、硬化性の調整も可能であり、その目的に複数のアルコールのトリメチルシリルエーテルを同時に使用することもできる。また、ヘキサメチルジシラザンなどのシラザンも使用できる。加水分解によってトリメチルシラノールを発生する化合物の使用量は、加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体100質量部に対して0~50質量部が好ましい。その他、顔料には酸化鉄、酸化クロム、酸化チタンなどの無機顔料およびフタロシアニンブルー、フタロシアニングリーンなどの有機顔料が使用できる。顔料の使用は着色のみならず耐候性の向上という目的でも効果的である。

【0036】また、特にシーリング材としての意匠性を持たせる目的で、組成物に対して、その組成物の色と異なる色の微小体を添加することで、花崗岩や御影石のような表面外観をもった硬化物となるようにすることもできる。また、公知の難燃剤や防火剤などの添加を行うことも任意である。また、塗料用途に使用されている艶消し剤を添加することも可能である。本発明における硬化性組成物は、加水分解性シリル基含有オキシアルキレン重合体、充填材および硬化触媒を配合し、さらに必要に応じて添加剤を任意に配合することにより得ることができる。また、さらに本発明における硬化性組成物は、主鎖がポリエステル、ポリカーボネート、ポリアクリレート、およびポリオレフィンで分子内に1個以上の不飽和基を含有する重合体をさらに含有してもよい。主鎖がポリエステルまたはポリカーボネートの重合体を含有する場合、基材との接着性が改善する。主鎖がポリアクリレートの重合体を含有する場合、基材との接着性および耐候性が改善する。主鎖がポリオレフィンの重合体を含有する場合、耐水性が改善する。これらを複数組み合わ

せることも可能である。本発明における硬化性組成物は、湿気により硬化可能である。硬化温度は、0~35°Cの範囲が好ましく、20~25°Cがより好ましい。本発明における硬化性組成物は、シーリング材、防水材、接着剤、コーティング剤などに使用でき、特に硬化物自体の充分な凝集力と被着体への動的追従性が要求される用途に好適である。

【0037】

【実施例】以下に本発明を実施例(例1~3、例7~8)および比較例(例4~6)に基づき説明するが、本発明はこれらに限定されない。なお、水酸基含有オキシアルキレン重合体の数平均分子量は、その水酸基から換算した水酸基あたりの分子量および開始剤の活性水素数の積で計算した、水酸基換算分子量である。水酸基価はJIS K1557記載の方法により求めた。分子量分布(Mw/Mn)はゲルバーミエーションクロマトグラフィーにより溶媒としてテトラヒドロフランを用いて測定したポリスチレン換算の値を出した。総不飽和度(UV)は、JIS K1557記載の方法により求めた。重合体の粘度は、JIS K1557記載の方法により25°Cで測定した。

【0038】<複合金属シアン化物錯体触媒の製造>製造例1~3において、塩化亜鉛水溶液としては塩化亜鉛10gを15mLの水に溶解したものを、ヘキサシアノコバルト酸カリウム水溶液としてはヘキサシアノコバルト酸カリウム4gを80mLの水に溶解したものを、使用した。

(製造例1) 塩化亜鉛水溶液にカリウムヘキサシアノコバルテート水溶液を40°Cで30分間かけて滴下した。滴下後、エチレングリコールモノ-t-ブチルエーテル(以下、ETBという)8mL、t-ブチルアルコール(以下、TBAという)72mLおよび水80mLを添加し、60°Cで1時間攪拌、熟成した。熟成後、錯体を濾別した。得られた錯体にETBの4mL、TBAの36mLおよび水80mLを添加して30分攪拌、洗浄後濾別した。さらに、ETBの10mLおよびTBAの90mLを添加し30分攪拌後、分子量1000のポリオキシプロピレントリオールを添加し30分攪拌した。その後、120°Cで溶媒除去を行い、ポリオールに分散した濃度7質量%の複合金属シアン化物錯体触媒(触媒A)分散液を得た。

【0039】(製造例2) 塩化亜鉛水溶液にカリウムヘキサシアノコバルテート水溶液を40°Cで30分間かけて滴下した。滴下終了後、ETBの24mL、TBAの56mLおよび水80mLを添加し、60°Cに昇温させた。1時間攪拌後、錯体を濾別した。得られた錯体にETBの12mL、TBAの28mLおよび水80mLを添加して30分攪拌後濾別し、さらに、ETBの30mLおよびTBAの70mLを添加して30分攪拌後濾別した。50°Cで重量が一定になるまで減圧乾燥した後、

粉碎を行い、複合金属シアン化物錯体触媒（触媒B）を得た。

【0040】（製造例3）塩化亜鉛水溶液中にカリウムヘキサシアノコバルテート水溶液を40°Cで30分間かけて滴下した。滴下終了後、グライム80mLおよび水80mLを添加し、60°Cで1時間攪拌後、錯体を濾別した。得られた錯体にグライム80mLおよび水80mLを添加して30分攪拌後濾別し、さらにグライム100mLおよび水10mLを添加して攪拌後濾別した。80°Cで4時間乾燥後、粉碎して、複合金属シアン化物錯体触媒（触媒C）を得た。

【0041】<オキシアルキレン重合体の合成>

（例1）グリセリンにプロピレンオキシド（以下、POという）を反応させて得られた数平均分子量3000のポリオキシプロビレントリオール（以下、トリオールAという）1120gを開始剤とし、触媒A分散液（濃度7質量%）の22.8gの存在下POの6880gを反応させて、数平均分子量20000、Mw/Mn=1.28、USV=0.011meq/g、粘度23Pa·sのポリオキシプロビレントリオールを得た。このポリオキシプロビレントリオール1000gを耐圧容器に入れ、さらにナトリウムメトキシドの28%メタノール溶液を、ナトリウムが水酸基1モルに対して1.05倍モルとなるよう添加し、120°Cで30分攪拌した。攪拌後、減圧下で脱メタノール反応を行った後、アリルクロリド13gを添加して1時間反応させた。減圧下で未反応の揮発成分を留去し、副生した無機塩などを除去精製して末端アリルオキシ化ポリオキシプロビレントリオールを得た。不飽和基の定量から、水酸基の95%がアリルオキシ基に変換されていた。得られた末端アリルオキシ化ポリオキシプロビレントリオール500gに対し、ジビニルテトラメチルシリコサン白金錯体のキシレン溶液（白金3質量%含有）を50μL添加し、均一に攪拌した後、メチルジメトキシシラン7.5gを添加し、70°Cで5時間反応させ、淡黄色で粘度24Pa·sの末端メチルジメトキシシリル基含有ポリオキシプロビレントリオール（P-1）を得た。

【0042】（例2）ジプロピレンジオールにPOを反応させて得られた数平均分子量約2000のポリオキシプロビレントリオール（以下、ジオールBという）970gを開始剤とし、触媒A分散液（濃度7質量%）22.8gの存在下、POの7030gを反応させて、数平均分子量16000、Mw/Mn=1.17、USV=0.009meq/g、粘度15.7Pa·sのポリオキシプロビレントリオールを得た。このポリオキシプロビレントリオール1000gを耐圧反応器に入れ、アリルクロリドを10.5g添加する以外は例1と同様にしてアリル末端ポリオキシプロビレントリオールを得た。不飽和基の定量から、水酸基の95%がアリルオキシ基に変換されていた。アリル末端ポリオキシプロビレントリオール500gに対し、ジビニルテトラメチルシリコサン白金錯体のキシレン溶液（白金3質量%含有）を50μL添加し、均一に攪拌した後、メチルジメトキシシラン7.5gを添加し、70°Cで5時間反応させ、淡黄色で粘度24Pa·sの末端メチルジメトキシシリル基含有ポリオキシプロビレントリオール（P-2）を得た。

【0043】（例3）グリセリンにPOを反応させて得られた数平均分子量約2000のポリオキシプロビレントリオール（以下、トリオールCとする）1015gを開始剤とし、触媒Bの1.6gの存在下、POの6985gを反応させて、数平均分子量15000、Mw/Mn=1.17、USV=0.009meq/g、粘度が14.6Pa·sのポリオキシプロビレントリオールを得た。このポリオキシプロビレントリオール1000gを耐圧反応容器に入れ、アリルクロリドを17g添加する以外は例1と同様にしてアリル末端ポリオキシプロビレントリオールを得た。不飽和基の定量から、水酸基の95%がアリルオキシ基に変換されていた。アリル末端ポリオキシプロビレントリオール500gに対し、メチルジメトキシシランを7.8g添加する以外は例1と同様にして、淡黄色で粘度が15.5Pa·sの末端メチルジメトキシシリル基含有ポリオキシプロビレントリオール（P-3）を得た。

【0044】（例4）トリオールAの863gを開始剤とし、触媒Cの1.6gの存在下POを7137g反応させて、数平均分子量20000、Mw/Mn=1.37、USV=0.032meq/g、粘度が19.3Pa·sのポリオキシプロビレントリオールを得た。このポリオキシプロビレントリオール1000gを例1と同様にして反応させ、末端アリル化ポリエーテルを得た。不飽和基の定量から、水酸基の95%がアリルエーテルに変換されていた。得られたアリル末端ポリオキシプロビレントリオール500gに対し、ジビニルテトラメチルシリコサン白金錯体のキシレン溶液（白金3質量%含有）を50μL添加し、均一に攪拌した後、メチルジメトキシシラン7.5gを添加し、70°Cで5時間反応させ、淡黄色で粘度24Pa·sの末端メチルジメトキシシリル基含有ポリオキシプロビレントリオール（C-1）を得た。

【0045】（例5）ジオールBの840gを開始剤とし、触媒Cの1.6gの存在下POの7160gを反応させて、数平均分子量16000、Mw/Mn=1.25、USV=0.035meq/g、粘度13.8Pa·sのポリオキシプロビレントリオールを得た。このポリオキシプロビレントリオールを例2と同様にして反応させ、アリル末端ポリオキシプロビレントリオールを得た。不飽和基の定量から、水酸基の95%がアリルオキシ基に変換されていた。得られたアリル末端ポリオキシプロビレントリオール500gに対し、ジビニルテトラメチルシリコサン白金錯体のキシレン溶液（白金3質量%含有）を50μL添加し、均一に攪拌した後、メチルジメトキシシラン7.5gを添加し、70°Cで5時間反応させ、淡黄色で粘度24Pa·sの末端メチルジメトキシシリル基含有ポリオキシプロビレントリオール（C-2）を得た。

【0046】（例6）トリオールCの833gを開始剤とし、触媒Cの1.6gの存在下、POの7167gを反応させて、数平均分子量15000、Mw/Mn=1.30、USV=0.027meq/g、粘度12.6Pa·sのポリオキシプロビレントリオールを得た。

このポリオキシプロピレントリオールを例3と同様の方法で反応させて、アリル末端ポリオキシプロピレン重合体を得た。不飽和基の定量から、水酸基の95%がアリルオキシ基に変換されていた。得られたアリル末端ポリオキシプロピレン重合体を例3と同様の方法で反応させて、淡黄色で粘度が13.5 Pa·sの末端メチルジメトキシシリル基含有ポリオキシプロピレン重合体(C-3)を得た。例1~6において、水酸基末端重合体の製造に使用した触媒、水酸基末端重合体の数平均分子量、および水酸基末端重合体のUSV(単位: meq/g)、ならびに最終的に得られた重合体の名称および該重合体のMw/Mnを表1に示す。

【0047】

【表1】

例	水酸基末端重合体		最終的に得られた重合体	
	触媒	数平均分子量	USV	名称
1 A	20000	0.011	P-1	1.28
2 A	16000	0.009	P-2	1.17
3 B	15000	0.009	P-3	1.17
4 C	20000	0.032	C-1	1.37
5 C	16000	0.035	C-2	1.25
6 C	15000	0.027	C-3	1.30

10 * 【0048】(物性および硬化性試験)重合体P-1~P-3およびC-1~C-3について、下記の試験を行った。

(1) 物性試験

各重合体100gにジブチルスズビスマセチルアセトナート0.5g添加し、良く混練した後、減圧下で脱泡してから、型枠に流し込み、50°C、65%湿度条件下で1週間放置して硬化させ、JIS K6301(加硫ゴム物理試験方法)に記載のダンベル状3号形に打ち抜き試験片を作成し、引っ張り試験による物性測定を行い、50%引っ張り時弾性率および破断時伸度を測定した。結果を表2に示す。

(2) 硬化性試験

各重合体50gに、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル20gを添加混合し、水0.2gとジブチル錫ビスマセチルアセトナート0.2gを添加し均一に攪拌してから、その粘度変化を粘度計で測定しながら、硬化挙動を観察し、ゲル化した時間を測定した。結果を表2に示す。

【0049】

20 【表2】

*

例	1	4	2	5	3	6
重合体	P-1	C-1	P-2	C-2	P-3	C-3
50%引っ張り時弾性率(N/cm²)	28	28	12	12	22	22
破断時伸度(%)	220	240	310	320	250	260
ゲル化時間(分)	30	40	60	80	40	55

【0050】本発明のような加水分解性シリル基含有重合体は、その末端官能基が多いほど、すなわち硬化物の弾性率が大きいほど、同条件下では硬化速度が速くなるため、同じ弾性率の重合体どうしを比較する必要がある。したがって、重合体P-1とC-1、P-2とC-2、P-3とC-3との硬化速度を比較すると、表2に示したように、本発明の重合体は従来公知の重合体と比較して硬化速度が速いという特徴を有することがわかる。

(配合例) 本発明の重合体に、充填材その他の一般に知られている添加剤を加えて混練し、硬化性組成物を製造した。なお、使用した主な原料は以下のとおりである。膠質炭酸カルシウム: 竹原化学工業(株)製、商品名ネオライトSP-T、重質炭酸カルシウム: 白石カルシウム工業(株)製、商品名ホワイトンSB、脂肪酸アミド系懸念性付与剤: 楠本化成(株)製、商品名ディスパロン6500、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤: チバスペシャリティケミカルズ(株)製、商品名チヌビン327

ヒンダードアミン系光安定剤: 旭電化工業(株)製、商品名LA-63P、ヒンダードフェノール系酸化防止剤: 大内新興化学(株)製、商品名ノクラックNS-6、エポキシ可塑剤: 4,5-エポキシクロヘキサン

30 -1, 2-ジカルボン酸ジ-2-エチルヘキシルエステル、新日本理化(株)製、商品名サンソサイザEP S、水添ひまし油系懸念性付与剤: 楠本化成(株)製、商品名ディスパロン305、光硬化性化合物: ポリエチルポリオールの多価アクリレート、東亜合成(株)製、商品名アロニクスM8060、アクリロニトリル系樹脂中空体: 松本油脂製葉(株)製、商品名マツモトマイクロスフェア-F-80GCA、

【0051】(例7)重合体P-1の100g、膠質炭酸カルシウム100g、重質炭酸カルシウム30g、酸化チタン5g、ポリオキシプロピレントリオール(分子量8000)30g、脂肪酸アミド系懸念性付与剤、340-(2-アミノエチルアミノ)プロピルトリメトキシシラン1g、3-グリシジルオキシプロピルトリメトキシシラン1g、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤1g、ヒンダードアミン系光安定剤1g、ヒンダードフェノール系酸化防止剤1g、テトラエチルシリケート0.5g、ビニルトリメトキシシラン0.5gを混練し、ジブチルスズビスマセチルアセトナートの2gを添加してから、さらに均一に混合して湿分硬化性組成物とし、直ちに、住宅外壁の窓枠系サイディングボードの板の間に目地に充填して、大気中開放下で放置したところ、硬化して弾性体となった。

21

【0052】(例8)重合体P-1の90g、重合体P-2の10g、桐油5g、トリメチロールプロパントリストリメチルシリルエーテル1g、フェニルトリメトキシシラン0.3g、膠質炭酸カルシウム75g、重質炭酸カルシウム75g、酸化チタン5g、フタル酸ジ-2-エチルヘキシル25g、エポキシ可塑剤25g、チヌビン305の3g、多官能アクリル酸エステル系化合物5g、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤1g、ヒンダードアミン系光安定剤1g、ヒンダードフェノール系酸化防止剤1g、アクリロニトリル系樹脂中空体2.5g*10

22

*を混練し、さらに2-エチルヘキサン酸スズ2部とラウリルアミン0.5gとの混合物を添加、混練して均一にして硬化性組成物を得た。直ちにビル外壁のコンクリート板同士の間の目地にこの硬化性組成物を充填して放置したところ、柔軟な弾性体を得た。

【0053】

【発明の効果】本発明の製造方法により得られた重合体は、従来公知の重合体に比べて硬化速度が速い特徴を有する。これを原料とする硬化性組成物は、シーリング材、接着剤などに好適である。

フロントページの続き

(72)発明者 杉山 佳世子
神奈川県川崎市幸区塚越3丁目474番地2
旭硝子株式会社内

F ターム(参考) 4H017 AA03 AA31 AB16 AB17 AC01
AC05 AC17 AC19
4J002 CH051 DE106 DE116 DE136
DE236 DJ006 DJ016 DJ036
DJ046 EN027 EZ017 EZ047
EZ057 FD016 FD147 GJ00
4J005 AA02 BB04 BD08

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-088148

(43)Date of publication of application : 27.03.2002

(51)Int.Cl.

C08G 65/336
C08K 3/26
C08K 5/57
C08L 71/02
C09K 3/10

(21)Application number : 2000-282466

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 18.09.2000

(72)Inventor : OTSUKA IWAHIRO
WATABE TAKASHI
SUGIYAMA KAYOKO

(54) METHOD FOR PRODUCING OXYALKYLENE POLYMER CONTAINING HYDROLYZABLE SILYL GROUP AND CURABLE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing an oxyalkylene polymer containing hydrolyzable silyl group and having a high molecular weight and a narrow molecular weight distribution.

SOLUTION: The oxyalkylene polymer containing a hydrolyzable silyl group is produced by reacting an alkylene oxide in the presence of a catalyst composed of a composite metal cyanide complex coordinated with a mixture of t-butyl alcohol and other compound as an organic ligand to obtain a polymer having a number-average molecular weight of 5,000–30,000 and a total unsaturation degree of ≤0.02 meq/g and converting the terminal hydroxy group of the polymer into a hydrolyzable silyl group.

* NOTICES *

JPPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2.**** shows the word which can not be translated.

3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]Alkylene oxide is made to react under existence of an initiator and an alkylene oxide ring opening polymerization catalyst. After obtaining a hydroxyl group end oxyalkylene polymer (polymer (A)) of the number average molecular weights 5000~30000 and 0.02 or less meq/g of total degrees of unsaturation, A manufacturing method of a hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer which changes terminal hydroxyl groups of this polymer (A) into an unsaturation group, and is characterized by making a compound (B) which has a functional group which carries out an addition reaction to this unsaturation group further, and a hydrolytic silyl group react.

[Claim 2]The manufacturing method according to claim 1 whose alkylene oxide ring opening polymerization catalyst is a composite metal cyanide complex catalyst which t-butyl alcohol or t-butyl alcohol, and other compounds configured as an organic ligand.

[Claim 3]A compound in which an alkylene oxide ring opening polymerization catalyst is shown with t-butyl alcohol and a following formula (1) as an organic ligand. Ethanol, sec-butyl alcohol, n-butyl alcohol, isobutyl alcohol, t-pentyl alcohol, isopentyl alcohol, N,N-dimethylacetamide, Ethylene/energy/oil dimethyl ether, diethylene glycol dimethyl ether. The manufacturing method according to claim 1 which is the composite metal cyanide complex catalyst which one sort or two sorts or more of compounds chosen from triethylene glycol wood ether, isopropyl alcohol, dioxane, and with a number average molecular weights of 150 or more polyether configurated.



However, as for a methyl group or an ethyl group, and R⁰, a basis and n of R¹ for which a hydrogen atom of ethylene or this ethylene was replaced by methyl group or an ethyl group are an integer of 1~3 among a formula (1).

[Claim 4]The manufacturing method according to claim 2 or 3 which is a composite metal cyanide complex catalyst from which an alkylene oxide ring opening polymerization catalyst is acquired by an organic ligand configurating in a zinchexacyano cobaltate complex.

[Claim 5]The manufacturing method according to any one of claims 1 to 4 whose viscosity of a hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer is 5 or more Pa·s in 25 **.

[Claim 6]A manufacturing method of a room-temperature-curing nature constituent which consists of blending a filler and a curing catalyst with a hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer manufactured by a method according to any one of claims 1 to 5.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. **** shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001] [Field of the Invention] This invention relates to the manufacturing method of the hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer used as the hardenability constituent which can be hardened under hygroscopic-surface moisture existence, and its raw material.

[Description of the Prior Art] The method of making harden the various polymers containing a hydrolytic silyl group, and using it for a sealing material, adhesives, etc. is known well, and is industrially useful. The polymer especially whose main chain is polyoxyalkylene among such polymers is liquefied at a room temperature, and in order that a hardened material may hold pliability also at low temperature comparatively, when using for a sealing material, adhesives, etc., it is provided with the desirable characteristic. By using these hydrolytic silyl group content polymers combining an epoxy resin or an acrylic resin, how to raise intensity, an adhesive property, and weatherability is also known widely, and is a useful method industrially. As a hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer, the polymer of the amount of polymers is comparatively used from excelling in physical properties, such as hardenability, elongation, and intensity. As a method of obtaining such a polymer, polyol (hereinafter *****) polyl) of a molecular weight which is called polyoxyalkylene diol of the molecular weight 3000 [about] and which is easy to come to hand is used as a raw material. A multivalent halogenated compound is made to react, a molecular weight is increased, subsequently to a molecular terminal an unsaturation group is introduced, and the method (JP 53-134095A, JP 55-13768A) of making a hydrolytic basis water content matterized silicon compound react to an unsaturation group is known. Change the end group of ***** polyl into an unsaturation group, subsequently make a multivalent silicon hydride compound react, and a molecular weight is increased, The method (JP 55-13767A, JP 55-131625A, JP 57-158226A, and JP 58-42891A) of changing into a hydrolytic basis silyl group the hydrogenation silyl group which furthermore remains is also proposed.

[0003] However, each publicly known method is a method of obtaining the amount polymer of polymers, above by using as a raw material polyoxypropylene glycol of the molecular weight 3000 [about] which is easy to come to hand, and many quantifying these. Therefore, the hydrolytic silyl group content polymer which is the last object had a fault inferior to hardenability by such existence of the hardenability polymer of low molecular weight, including mostly the hydrolytic silyl group content organicity polymer of the low molecular weight originating in the ***** polyl which is a raw material. Are obtained by on the other hand making alkylene oxide react by making a composite metal cyanide complex into a catalyst under existence of an initiator. The method of being the amount of polymers and manufacturing a hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer using the narrow oxyalkylene polymer of molecular weight distribution is indicated to JP 3-72527A. Since the polymer obtained by this method has few polymer contents of low molecular weight as compared with the polymer known conventionally, when the same viscosity compares, since polymers quantification is more possible, it excels in hardenability and there is the feature with the big degree of breaking extension. However, even when the hardenability constituent containing the narrow hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer of such molecular weight distribution was used for a sealing material, adhesives, etc., the case where hardenability was still insufficient had arisen.

[0004] [Problem(s) to be Solved by the Invention] The purpose of this invention is to obtain the hardenability constituent which solved the aforementioned fault, and there is in providing the narrow hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer of molecular weight distribution in the hardenability constituent in which

hardenability was improved, and the amount of polymers used as the raw material.

[0005]

[Means for Solving the Problem] That is, this invention is the following invention. Alkylene oxide is made to react under existence of an initiator and an alkylene oxide ring opening polymerization catalyst. After obtaining a hydroxyl group end oxyalkylene polymer (polymer (A)) of the number average molecular weights 5000~30000 and 0.02 or less meq/g of total degrees of unsaturation, A manufacturing method of a hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer which changes terminal hydroxyl groups of this polymer (A) into an unsaturation group, and is characterized by making a compound (B) which has a functional group which carries out an addition reaction to this unsaturation group further, and a hydrolytic silyl group react. A manufacturing method which is the composite metal cyanide complex catalyst which a compound of t-butyl alcohol or t-butyl alcohol, and others as an organic ligand configured in a manufacturing method of the above-mentioned hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer. [ring opening polymerization catalyst / alkylene oxide] In a manufacturing method of the above-mentioned hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer, A compound in which an alkylene oxide ring opening polymerization catalyst is shown with t-butyl alcohol and a following formula (1) as an organic ligand, Ethanol, sec-butyl alcohol, n-butyl alcohol, isobutyl alcohol, t-pentyl alcohol, isopentyl alcohol, N,N-dimethylacetamide, Ethyleneglycol dimethyl ether (glyme), diethylene glycol dimethyl ether (glyme), A manufacturing method which is the composite metal cyanide complex catalyst which one sort or two sorts or more of compounds chosen from triethylene glycol wood ether (Tori Gleim), isopropyl alcohol, dioxane, and with a number average molecular weights of 150 or more polyether configured.

[0006]



However, as for a methyl group or an ethyl group, and R⁰, a basis and n of R¹ for which a hydrogen atom of ethylene or as this ethylene was replaced by methyl group or an ethyl group are an integer of 1~3 among a formula (1). A manufacturing method which is a composite metal cyanide complex catalyst for which an alkylene oxide ring opening polymerization catalyst is acquired by an organic ligand configuring in a zinchexacyano cobaltate complex in a manufacturing method of the above-mentioned hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer. A manufacturing method whose viscosity of a hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer is [in / on a manufacturing method of the above-mentioned hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer, and / 25 **] more than 5 Pa and s. A manufacturing method of a room-temperature-curing nature constituent which consists of blending a filler and a curing catalyst with the above-mentioned hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer.

[0007]

[Embodiment of the Invention] In this invention, the hydroxyl group end oxyalkylene polymer (polymer (A)) used as the raw material of a hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer is obtained by making alkylene oxide react under existence of an initiator and an alkylene oxide ring opening polymerization catalyst. Active hydrogen containing compounds can be used as an initiator, and the following compound is mentioned. The following may use one sort alone or may use two or more sorts together. Especially the compound that has 1~4 active hydrogen atoms in one molecule is preferred. Water. Monohydric alcohol, such as n-butanol. Univalent unsaturation group content alcohols of allyl alcohol, propenyl alcohol, etc. Ethylene glycol, propylene glycol, Dipropylene glycol, 1,3-propanediol, neopentyl glycol, 1,4-butanediol, 1,5-pentanediol, 1,6-hexanediol. The polyhydric alcohol class of 1,4-cyclohexanediol, glycerin, diglycerol, trimethylolpropane, pentaerythritol, glucose, sorbitol, sucrose, methyl glycoside, etc. Alkanolamines, such as monoethanolamine, diethanolamine, triethanolamine. Phenolic compounds, such as bisphenol A, the bisphenol F, the bisphenol S, resorcinol, and hydroquinone. Fatty amines, such as ethylenediamine, diethylenetriamine, and hexamethylene dienediamine. Or it is an oxyalkylene polymer of low molecular weight from the object (hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer) produced by making alkylene oxide react to these.

[0008] As alkylene oxide, ethylene oxide, propylene oxide, 1,2-butylene oxide, 2,3-butylene oxide, isobutyl/eneoxide, Xylene glycidyl ether, trifluoropropylene oxide, etc. are mentioned to epichlorohydrin, epibromohydrin, methyl glycidyl ether, allyl glycidyl ether, butyl glycidyl ether, and 2-ethyl. Single use or two or more sorts of concomitant use may be sufficient as these. Propylene oxide is [among these] preferred. In this invention, a composite metal cyanide complex catalyst is preferred as an alkylene oxide ring opening polymerization catalyst. As for a composite metal cyanide complex catalyst, what makes the resultant (henceforth a catalyst skeleton) acquired by making halogenation metal salt and an alkaline metal cyano

meta-rate react underwater configure an organic ligand, and is manufactured is preferred.

[0009]As metal of halogenation metal salt, Zn(II), Fe(II), Fe(III), Co(II), nickel(II), Mn(IV), Mo(VI), aluminum(III), It is preferred to use one sort chosen from V(V), Sr(II), W(V), W(VI), Mn(II), Cr(III), Cu(II), Sn(II), and Pb(II) or two sorts or more, Zn(II) or especially Fe(II) is preferred. As metal which constitutes the cyano metate rate of an alkaline metal cyano meta-rate, it is preferred to use one sort chosen from Fe(II), Fe(III), Co(II), Cr(II), Cr(III), Mn(II), Mn(III), nickel(II), V(IV), and V(V) or two sorts or more. Co(II) or especially Fe(II) is preferred. As for the synthetic reaction of a catalyst skeleton, it is preferred to carry out by mixing of a halogenation metallic salt solution and alkaline metal cyano meta-rate solution, and it is more preferred to carry out by dropping alkaline metal cyano meta-rate solution at a halogenation metallic salt solution. 0 ** or more less than 70 ** of reaction temperature is preferred, and not less than 30 ** its less than 70 ** is more preferred. As a catalyst skeleton, $Zn_3[Fe(CN)_6]_2 \cdot Zn_3[Co(CN)_6]_2$ and $Fe[Co(CN)_6]_2$ are preferred. $Zn_3[Co(CN)_6]_2$ (namely, zinohexacyano cobaltate complex) is [among these] more preferred.

[0010]Next, the ligand of the compound which serves as an organic ligand to the above-mentioned catalyst skeleton is carried out. It is preferred to use the mixture of t-butyl alcohol or t-butyl alcohol, and other compounds as an organic ligand in this invention. As a compound used together with t-butyl alcohol. The compound, ethanol, sec-butyl alcohol which are shown with a following formula (1), n-butyl alcohol, isobutyl alcohol, t-pentyl alcohol, One sort or two sorts or more of compounds chosen from isopentyl alcohol, N,N-dimethylacetamide, glyme, a jig lime, Tori Gleim, isopropyl alcohol, dioxane, and with a number average molecular weights of 150 or more polyether are preferred.

[0011] $R_1-O(CH_3)_2(OH^R)^n OH \dots (1)$

However, as for a methyl group or an ethyl group, and R^0 , the basis and n of R^1 for which the hydrogen atom of ethylene or this ethylene was replaced by the methyl group or the ethyl group are an integer of 1–3 among a formula (1). The following compounds are mentioned as a compound shown by a formula (1). Ethylene glycol mono-t-butyl ether, propylene glycol mono-t-butyl ether, 1,2-butyleneglycol mono-t-butyl ether, isobutylene glycol mono-t-butyl ether, 1,2-butyleneglycol mono-t-pentyl ether, isobutylene glycol mono-t-pentyl ether, propylene glycol mono-t-pentyl ether, Diethyleneglycol mono-t-butyl ether, Di-1,2-butyleneglycol mono-t-butyl ether, diisobutyleneglycol mono-t-butyl ether, Diethyleneglycol mono-t-pentyl ether, diisobutyleneglycol mono-t-pentyl ether, tripropylene glycol mono-t-butyl ether, tri-1,2-butyleneglycol mono-t-pentyl ether, Triisobutylene glycol mono-t-butyl ether, Triisobutylene glycol mono-t-pentyl ether, tri-1,2-butyleneglycol mono-t-pentyl ether, triisobutylene glycol mono-t-pentyl ether.

[0012]The compound used together with t-butyl alcohol among these, Especially the compound expressed with a formula (1) has it, and Ethylene glycol mono-t-butyl ether, [preferred] Propylene glycol mono-t-butyl ether, ethylene glycol mono-t-pentyl ether, Propylene glycol mono-t-pentyl ether, diethyleneglycol mono-t-butyl ether, Diethyleneglycol mono-t-pentyl ether, triethyleneglycol mono-t-butyl ether, tri-1,2-butyleneglycol mono-t-pentyl ether and propylene glycol mono-t-butyl ether, tripropylene glycol mono-t-pentyl ether

glycol mono-t-pentyl ether are more preferred. Ethylene glycol mono-t-pentyl ether and propylene glycol mono-t-butyl ether is the most preferred. When using together t-butyl alcohol and other compounds, the mixing ratio has [20 ~ 95/80 ~ 5] a preferred mass ratio of a compound besides t-butyl alcohol/. A composite metal cyanide complex catalyst skeleton produced by making halogenation metal salt and an alkaline metal cyano meta-rate react, Hasting stirring is carried out in the organic ligand solution containing the mixture of t-butyl alcohol or t-butyl alcohol, and other compounds (aging process), and it is manufactured by subsequently making it a ** exception wash and dry by a publicly known method.

[0013]In this invention, it is preferred to perform manufacture of a polymer (A) on condition of the following. As for the amount of the catalyst used, 1~500 ppm is preferred to active hydrogen containing compounds, and its 30~2000 ppm are more preferred. The way the feeding method of alkylene oxide supplies the alkylene oxide of an initial complement in several steps, or the method of supplying alkylene oxide continuously is used. It may start from a reduced pressure state, or the reaction of alkylene oxide may be started from an atmospheric pressure state. When starting a reaction from an atmospheric pressure state, it is desirable to carry out under inert gas existence, such as nitrogen or helium. A solvent produced by making halogenation metal salt and an alkaline metal cyano meta-rate react, Hasting stirring is carried out in the organic ligand solution containing the mixture of t-butyl alcohol or t-butyl alcohol, and other compounds (aging process), and it is manufactured by subsequently making it a ** exception wash and dry by a publicly known method.

may be used on the occasion of the reaction of alkylene oxide. As a solvent, aprotic polar solvents, such as ether, such as aliphatic hydrocarbon, such as pentane, hexane, and heptane, a tetrahydrofuran, and dioxane, or dimethyl sulfoxide, and NN-dimethylformamide, are mentioned. 5000~20000, and the total degree of unsaturation of the number average molecular weight of the manufactured polymer (A) are 0.02 or less meq/g. As for a number average molecular weight, 8000~25000 are preferred, and 12000~especially 22000 are preferred. As for especially a total degree of unsaturation, 0.015 or less meq/g is preferred.

[0014]In order to change the terminal hydroxyl groups of a polymer (A) into an unsaturation group, terminal hydroxyl groups is made into the alkoxide of an alkaline metal or alkaline earth metals, for example, and the method of making it react to the compound which subsequently has an unsaturation group is mentioned. In order to change into an alkoxide, hydroxide of an alkaline metal or alkaline earth metals, an alkaline metal hydride, and an alkaline metal alkoxide can be used. As for the amount of an alkaline metal or the alkaline earth metal compound used, 0.8~1.5 mol is preferred to 1 mol of terminal hydroxyl groups of a polymer (A), its 0.9~1.4 mol is more preferred, and its 0.95~1.3 mol is the most preferred. After changing the terminal hydroxyl groups of a polymer (A) into an alkoxide, it is made to react to an unsaturation group content compound, and changes into the oxalkylene polymer (henceforth a polymer (C)) which has an unsaturation group at the end. The compound expressed with a formula (2) can be used as an unsaturation group content compound.



However, a hydrocarbon group univalent [the substitution of a hydrogen atom or the carbon numbers 1~20 or unsubstituted] in R^2 , a hydrocarbon group divalent in R^3 , and X are halogen atoms among a formula (2).

As for the carbon number of R^3 , 1~10 are preferred, and 1 is more preferred. As X, although a fluorine atom, a chlorine atom, a bromine atom, and iodine atoms are mentioned, a chlorine atom and a bromine atom are preferred. As an example of a compound expressed with a formula (2), allylchloride, allylbromide, metallyl chloride, metallyl bromide, etc. are mentioned. Allylchloride, metallyl chloride, and allylbromide are preferred and a reactant point to cost and an allyl chloride are more preferred. Single use or two or more sorts of concomitant use may be sufficient as these.

[0016]As for the amount of the unsaturation group content compound used, 0.8~1.9 mol is preferred to 1 mol of terminal hydroxyl groups of a polymer (A), its 0.85~1.7 mol is more preferred, and its 0.9~1.5 mol is the most preferred. If less than 0.8 mol, the unsaturation group content of the unsaturation group end oxyalkylene polymerization inside of the body will fall. On the other hand, if more than 1.9 mol, the unreacted amount of unsaturation group content compounds will increase. When an unsaturation group content compound reacts to an alkoxide end oxyalkylene polymer, 20~160 ** of reaction temperature is preferred, its 50~150 ** is more preferred, and its 70~150 ** is the most preferred. In order to prevent coloring of output, it is preferred to react under inactive gas existence, such as nitrogen and helium. The reaction time of 1 to 7 hours is preferred. After introducing an unsaturation group, it is preferred to carry out removal refining of the alkaline metal or alkaline earth metal compound used for the reaction, the mineral salt which carries out a byproduct, etc. by a publicly known method.

[0017]Next, the compound (B) (henceforth a silyl group introduction agent (B)) which has a functional group (henceforth an addition reaction group) which carries out an addition reaction to an unsaturation group, and a hydrolytic silyl group is made to react to a polymer (C), and a hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer is manufactured. As for the number of the addition reaction groups in a silyl group introduction agent (B), two or less are preferred, and 1 is more preferred. As a silyl group introduction agent (B), the compound of the structure expressed with the following formula (3) and (4) can be used.



However, a hydrocarbon group univalent [the substitution of the carbon numbers 1~20 or unsubstituted] in R^4 in a formula (3) and X are a hydroxyl group or a hydrolytic basis. when two or more X exists, X may be mutually the same or may differ. a is 1, 2, or 3.

[0019]



However, the divalent hydrocarbon group of the carbon numbers 1~20, R^4 , X, and a of R^5 in a formula (4) are the same as that of the above. As R^4 , a with a carbon number of eight or less alkyl group, a phenyl group, and a fluoro alkyl group are preferred. Specifically, a methyl group, an ethyl group, a propyl group, a butyl group, a hexyl group, a cyclohexyl group, and a phenyl group are preferred. As X, a hydroxyl group, a

halogen atom, an alkoxy group, an acyloxy group, an amide group, an amino group, an amine group, a sulfhydryl group, a sulfonyl group, and an alkoxymethoxy group are mentioned. With a carbon number of four or less lower alkoxy groups, such as a methoxy group, an ethoxy basis, and a propoxy group, are preferred. As for a, 2, or 3 is preferred.

[0020] As an example of a compound expressed with a formula (3), methyl dimethoxysilane, trimethoxysilane, triethoxysilane, a methylidochlorosilane, dimethyl dichlorosilane, methyl dichlorosilane, trichlorosilane, etc. are mentioned. Single use or two or more sorts of concomitant use may be sufficient as those compounds. When making the compound expressed with a formula (3) to the terminal unsaturated group of a polymer (C) react, catalysts, such as a platinum system catalyst, a rhodium system catalyst, a cobalt system catalyst, a palladium system catalyst, and a nickel series catalyst, can be used. Platinum system catalysts, such as chloroplatinic acid, platinum metal, a platinum metal, and a platinum olefin complex, are preferred. As for the addition of a catalyst, 10–100 ppm is preferred to a polymer (C), and its 30–60 ppm are more preferred. As for reaction temperature, 30 ** – 150 ** are preferred, and 60 ** – 120 ** are more preferred. As for reaction time, several hours are preferred. As a compound shown by a formula (4), 3-mercaptopropyl dimethoxysilane, 3-mercaptopropyl trimethoxysilane, 3-mercaptopropyl triethoxysilane, etc. are mentioned.

[0021] When making the compound expressed with a formula (C) by a formula (4), react, a reaction can be made to start with a radical generator, radiation, or heat. As a radical generator, a compound, a metal compound catalyst, etc. of a peroxide system, azo, or a redox system. That is, 2,2'-azobisisobutyronitrile, 2,2'-azobis (2-methylbutyronitrile), benzoyl peroxide, t-butylperoxide, acetylperoxide, diisopropyl per dioxy carbonate, etc. are mentioned. As for the addition of a radical generator, 0.01–2g are preferred to 100 g of polymers (C), and 0.1–0.8g are more preferred. 20–200 ** of reaction temperature is preferred, and its 50 – 150 ** is more preferred. As for the rate with the silyl group introduction agent (B) which makes reaction time react to a polymer (C) with several hours – tens of preferred hours, it is possible to make it change arbitrarily. As for the total of the addition reaction group in a silyl group introduction agent, it is preferred that it is below the total of the unsaturation group of a polymer (C). If there are few silyl cardinal numbers, the hardened material produced by making a harden a hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer will become flexible. The using rate of a silyl group introduction agent can be arbitrarily chosen according to the physical properties made into the purpose on balance with the physical properties of a hardened material.

[0022] From the reasons of the handling by a manufacturing process, 30 or less Pa-s has the preferred viscosity at 25 **, and, as for the viscosity of a hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer, 25 or less Pa-s is more preferred. Five or more Pa-s is preferred. This invention is a manufacturing method of the hardenability constituent which consists of blending a filler and a curing catalyst with the above-mentioned hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer. An additive agent can be further blended with this hardenability constituent. Below, the additive agent of a filler, a curing catalyst, and others is explained.

(Filler) A publicly known filler can be used as a filler. The calcium carbonate which carried out the surface treatment of the surface with fatty acid or a resin acid system organic matter as an example of a filler, Colloid calcium carbonate with a mean particle diameter of 1 micrometer or less which impalpable powder–ized this calcium carbonate further. Calcium carbonate, such as precipitated calcium carbonate with a mean particle diameter of 1–3 micrometers manufactured with the sedimentation method, and heavy calcium carbonate with a mean particle diameter of 1–20 micrometers. Fumed silica, sedimentation nature silica, a silicic acid anhydride, hydrous silicic acids, and carbon black, Magnesium carbonate, diatomite, calcination clay, clay, talc, titanium oxide, Bentonite, ferric oxide, a zinc oxide, an active white, a milt balloon, Organic resin balloons, such as glass balloons, a saran balloon, and a polyacrylonitrile balloon, wood flour, pulp, a cotton chip, mica, and the blacking wash farina — it rubs and fibrous filers, such as powder state fillers, such as farina, graphite, aluminum impalpable powder, and the Flint powder, glass fiber, a glass filament, carbon fiber, the Kevlar textiles, and a polyethylene fiber, etc. are mentioned. Single use or two or more sorts of concomitant use may be sufficient as those fillers.

[0023] Calcium carbonate is mentioned as most general thing in these. In this case, it is preferred to use together colloid calcium carbonate and heavy calcium carbonate. As for the mixture ratio of colloid calcium carbonate and heavy calcium carbonate, 10:1–1:10 are preferred, and 3:1–1:3 are more preferred. The amount of the filler used has one to 1000 preferred mass part to hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer 100 mass part, and its 50 to 250 mass part is more preferred.

(Curing catalyst) A curing catalyst is used in order to obtain practically sufficient cure rate. The following

tin compounds are mentioned as a curing catalyst. Divalent tin compounds, such as 2-ethylhexanoic acid tin, naphthenic acid tin, and stearic acid tin, dibutyltin diacetate, dibutyltin diacetate, dibutyltin monoacetate, Organic tin carboxylate like dialkyl tin carboxylate, such as dibutyltin malate, or dialkyl tin monocarboxylate, The Suzuki rate compounds, such as dialkyl tin bisacetylacetone and a JIAKIKURUSUZU monoacetyl acetone acetone MONOAKIKOKISHIDO, etc. are mentioned. The tin compound which carry out heating mixing, and dibutyltin oxide and phthalic ester, such as di-2-ethylhexyl phthalate and phthalic acid diisononyl ester, were made to react as a reactant of dialkyl tinoxide and an ester compound, and was made liquefied is mentioned. In this case, as an ester compound, tetraethyl silicate, its partial hydrolysis condensate, etc. can be used besides ester of aliphatic series and aromatic carboxylic acid. The compound which reacted or mixed these tin compounds with low molecule alkoxysilane etc. can also be used.

[0024] As a Suzuki rate compound, dibutyltin bisacetylacetone, dibutyltin bis-ethylacetacetate, dibutyltin screw monoacetyl acetone MONOAKIKOKISHIDO, etc. are mentioned. The tin compound which carry out heating mixing, and dibutyltin oxide and phthalic ester, such as di-2-ethylhexyl phthalate and phthalic acid diisononyl ester, were made to react as a reactant of dialkyl tinoxide and an ester compound, and was made liquefied is mentioned. In this case, as an ester compound, tetraethyl silicate, its partial hydrolysis condensate, etc. can be used besides ester of aliphatic series and aromatic carboxylic acid. The compound which reacted or mixed these tin compounds with low molecule alkoxysilane etc. can also be used.

[0025] The following are mentioned as a curing catalyst which can be used in addition to a tin compound. Other metal salt, such as organic-carboxylic-acid bismuth salt. Acidic compounds, such as phosphoric acid, p-toluenesulfonic acid, phthalic acid, and a phosphoric acid screw (2-ethylhexyl). A butylamine, hexylamine, octyl amine, decyl amine, lauryl amine, diethylenetetramine, triethylenetetramine, hexylamine, N,N-dimethyl-octyl amine, ethylenediamine, Hexamethylenediamine, diisopropylamine, triethylamine, Amine compounds, such as aminosilane coupling agents, such as aliphatic polyamine compounds, such as tetraethyl tenpentamine, an aromatic amine compound, alkanolamine, 3-(2-aminoethyl) amino-propyltrimethoxysilane, and 3-aminopropy trimethoxysilane. If a divalent tin compound is used together with an amine compound, especially the 1st class amine compound, since its hardening facilitatory effect will improve, it is preferred. By combining basic compounds, such as an above-mentioned acidic compound, an amine compound, etc., shows a higher effect facilitatory effect at an elevated temperature especially. Single use or two or more sorts of concomitant use may be sufficient as a curing catalyst. The amount of the curing catalyst used has 0.1 to 10 preferred mass part to hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer 100 mass part.

[0026] (Plasticizer) A publicly known plasticizer can be used as a plasticizer. Namely, di-2-ethylhexyl phthalate, dibutyl phthalate, phthalic acid benzyl butyl ester, Phthalic acid isononyl; Diocetyl adipate, Alcohol ester, such as aliphatic-carboxylic-acid ester, pentaerythritol ester, such as succinic acid diisodecyl, dibutyl sebacate, and butyl oleate; Tricetyl phosphate, Phosphoric ester, such as tricresyl phosphate; Epoxidized soybean oil, 4,5-epoxy cyclohexane-1,2-di-carboxylate 2-ethylhexyl ester, epoxy plasticizer [such as epoxy stearic acid benzyl,]; — chlorinated paraffin; — polyester plasticizer; polyoxypropylene glycols, such as polyester dibasic acid and dihydro alcohol are made to come to react. Polyoxypropylene triol and its derivative, for example, polyether; which closed the hydroxyl group of polyoxypropylene triol with the allyl ether — polyether; which closed the hydroxyl group of polyoxypropylene triol with the allyl compound — Polly alpha-methylstyrene. The oligomer of polystyrene, such as polystyrene; Polybutadiene, Butadiene Acrylonitrile, Polymeric plasticizers, such as oligomer, such as polychloroprene, polyisoprene, polybutene, hydrogenation polybutene, and epoxidation polybutadiene, are mentioned. Single use or two or more sorts of concomitant use may be sufficient as these plasticizers. The amount of the plasticizer used has zero to 100 preferred mass part to hydrolytic silyl group content polyalkylene oxide system polymer 100 mass part.

[0027] (Adhesive grant agent) As an adhesive grant agent, silane coupling agents, such as (methacryloyloxy group content Silang, amino group content Silang, sulphydryl group content Silang, epoxy group content Silang, and carboxyl group content Silang, are mentioned. As (methacryloyloxy group content Silang, 3-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, 3-acryloyloxypropyl trimethoxysilane, 3-methacryloyl oxypropyl trimethoxysilane, etc. are mentioned. As amino group content Silang, 3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-aminopropyl triethoxysilane, 3-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, N-(2-aminoethyl)-3-aminopropyl triethoxysilane, 3-ureido propyl trimethoxysilane, N-(N-vinylbenzyl)-2-aminoethyl]-3-aminopropyl trimethoxysilane, 3-anilino propyltrimethoxysilane, etc. are mentioned.

[0028] As sulphydryl group content Silang, 3-mercaptopropyl trimethoxysilane, 3-mercaptopropyl diethoxysilane, 3-mercaptopropyl triethoxysilane, 3-glycidylmethoxypropyl trimethoxysilane, 3-glycidylmethoxypropyl trimethoxysilane, 3-glycidylmethoxypropyl triethoxysilane, 2-carboxyethyl triethoxysilane, 2-carboxyethyl phenylbis(2-methoxyethoxy)Silang, N-(N-Content Silang, 2-carboxyethyl triethoxysilane, etc. are mentioned. As carboxyl group propylmethyl dimethoxysilane, 3-glycidylmethoxypropyl triethoxysilane, etc. are mentioned. As carboxyl group content Silang, 2-carboxyethyl triethoxysilane, 2-carboxyethyl triethoxysilane, etc. are mentioned.

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi?ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/14

http://www4.ipdl.inpit.go.jp/cgi-bin/tran.web.cgi?ejie?atw_u=http%3A%2F%2Fwww4.ipdl.inpit.go... 2008/08/14

carboxyl methyl-2-aminoethyl)-3-aminopropyl trimethoxysilane, etc. are mentioned. The reactant produced by making two or more sorts of silane coupling agents react may be used. As an example of a reactant, the reactant of amino group content Silang and epoxy group content Silang. The reactant of amino group content Silang and (methacryloyloxy group content Silang, the reactant of epoxy group content Silang and sulfhydryl group content Silang, the reactant of sulfhydryl group content Silang, etc. are mentioned. These reactants are easily obtained by mixing this silane coupling agent and agitating at room temperature -150 **. Although the reaction time in particular does not have restriction, what is necessary is just usually 1 to 8 hours.

[0029]Single use or two or more kinds of concomitant use may be sufficient as the above-mentioned compound. The amount of the silane coupling agent used has zero to 30 preferred mass part to hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer 100 mass part. An epoxy resin may be added as an adhesive grant agent. As an epoxy resin, a bisphenol A-diglycidyl ether type epoxy resin, Fire retardancy type epoxy resins, such as a bisphenol F-diglycidyl ether type epoxy resin and a tetrabromobisphenol A-glycidyl ether type epoxy resin, Novolak type epoxy resin, a hydrogenation bisphenol A type epoxy resin, The glycidyl phthalic acid diglycidyl, Diglycidyl ester system epoxy resins, such as tetrahydrophthalic acid diglycidyl and hexahydrophthalic acid diglycidyl, m-aminophenol series epoxy resin, a diaminodiphenylmethane system epoxy resin, Urethane modified epoxy resin, various cycloaliphatic-epoxy-resin, N and N-diglycidyl amine, Glycidyl ether of polyhydroic alcohol, such as N,N-diglycidyl o-toluidine, triglycidyl isocyanurate, polyalkylene glycol diglycidyl ether, and glycerin, a hydantoin type epoxy resin. The vinyl system polymer containing the epoxy resins currently generally used and epoxy groups, such as an epoxidation thing of unsaturation polymers, such as petroleum resin, etc. are mentioned. The amount of the epoxy resin used has zero to 100 preferred mass part to hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer 100 mass part.

[0030]The hardening agent (or curing catalyst) of an epoxy resin may be used together. As an example of the hardening agent for epoxy resins, for example Triethylentetramine, Tetrahydropentamine, diethylamino propylamine, N-aminooethyl piperazine, m-xylene diamine, m-phenylenediamine, diaminodiphenylmethane, Amines or those salts, such as diaminodiphenyl sulfone, isophoronediamine, and 2,4,6-tris(dimethyl aminomethyl) phenol, Or blocked amines, such as a ketimine compound, polyamide resin, Imidazole derivatives, diaryliardnides, and boron trifluoride complex compounds. Phthalic anhydride, a hexahydrophthalic anhydride, a tetrahydrophthalic anhydride, Carboxylic anhydrides, such as a dodeceny succinic acid anhydride and a pyromellitic anhydride, oxyalkylene polymers (end amimation polyoxypropylene glycol) which average the basis which can react to an epoxy group and it has at least one piece in intramolecular, such as phenox resin, carboxylic acid, and alcohols End carboxylation polyoxypropylene glycol, etc. the polybutadiene in which the end was embellished with a hydroxyl group, a carboxyl group, an amino group, etc., hydrogenation polybutadiene, an acrylonitrile butadiene copolymer, Liquefied end functional group content polymers, such as an acrylic polymer, a ketimine compound, etc. are mentioned. The amount of the hardening agent for epoxy resins used has 0.1 to 300 preferred mass part to epoxy resin 100 mass part.

[0031] (Solvent) A solvent may be added for the purpose of adjustment of viscosity, and the improvement in preservation stability of a constituent. As a solvent, they are aliphatic hydrocarbon, aromatic hydrocarbon, halogenated hydrocarbon, alcohols, ketone, ester species, and ether. Since the preservation stability at the time of carrying out the mouth of the hardening constituent in this invention improves among these, alcohols are preferred. As the mouth, alkyl alcohol of the carbon numbers 1-10 is preferred, and methanol, ethanol, isopropanol, isoamyl alcohol, and especially hexyl alcohol are preferred. The amount of the solvent used has zero to 500 preferred mass part to hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer 100 mass part.

[0032] (Dehydrator) In order to improve the storage stability of a hardening constituent further, a little dehydrators can be added in the range which has an adverse effect on neither hardenability nor pliability. As an example of a dehydrator, ORUTOGI acid alkyls, such as methyl orthoformate and ethyl orthoformate, Hydrolytic organic silicon compounds, such as acetic acid alkyls, such as allyl acetate and allyl acetate, methyl trimetoxysilane, vinyltrimetoxysilane, a tetramethoxysilane, and a tetraethoxysilane, a hydrolytic organic titanium compound, etc. are mentioned. Vinyltrimetoxysilane and a tetraethoxysilane are preferred especially from a point of cost and an effect. Such a dehydrator especially is effective with especially the product of the form which added the curing catalyst to the compound and with which the moisture-proof container was filled up known as 1 liquid combination.

[0033] (Thixotropy grant agent) A thixotropy grant agent may be used for the improvement of lappet nature.

As a thixotropy grant agent, organic acid processing calcium carbonate, hydrogenation castor oil, calcium stearate, zinc stearate, impalable powder silica, fatty acid amide, etc. are used. The amount of the thixotropy grant agent used has 0.1 to 10 preferred mass part to hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer 100 mass part, and its two to 6 mass part is still more preferred.

(Anticaging agent) As an anticaging agent, the antioxidant generally used, an ultraviolet ray absorbent, and light stabilizer are used suitably. Each compound of a hindered amine system, a benzotriazol system, a benzophenone series, a benzoate system, a cyanocrylate system, an acrylate system, a hindered phenol system, the Lynn system, and sulfur systems can be used suitably. As for light stabilizer, an antioxidant, and an ultraviolet ray absorbent, it is preferred to combine and use it. Especially the thing for which two or more sorts chosen from the group which consists of the hindered amine light stabiliser of the 3rd class and the 2nd class, a benzotriazol system ultraviolet ray absorbent, a hindered phenol system, and a phosphite system antioxidant are combined is effective. The amount of an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, and the light stabilizer used has 0.1 to 10 preferred mass part respectively to hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer 100 mass part. In less than 0.1 mass parts, there are few effects of an improvement of weatherability, and if ten mass parts are exceeded, there is no great difference in an effect and it is economically disadvantageous for it.

[0034] (In addition to this) An air-oxidation hardenability compound and a photoresist compound may be added in order to improve the adhesion and surface tackiness of a paint over a long period of time. The drying oil represented by tung oil, linseed oil, etc. as an air-oxidation hardenability compound. The acrylic polymer which denaturalized with the various alkyl resins produced by denaturalizing this compound, and drying oil, The various denaturation things (malleinized denaturation, boiled oil denaturation, etc.) of diene system polymers, such as a polymer of silicone resin, polybutadiene, and diene of the carbon numbers 5-8 and a copolymer, and also this polymer, or a copolymer, etc. are mentioned. As a photoresist compound, the compound containing the AKURORU group produced by making a hydroxy compound, acrylic acid, and methacrylic acid, such as polyhydroic alcohol, such as trimethylolpropane, polyester polyol, and polyester polyol, react (meta) can be used. Typically, trimethylolpropane triacrylate is mentioned. An air-oxidation hardenability compound and a photoresist compound may be used together. An air-oxidation hardenability compound has zero to 50 preferred mass part to hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer 100 mass part, and a photoresist compound has zero to 50 preferred mass part to hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer 100 mass part.

[0035] (The compound which generates a trimethyl silanol by hydrolysis for [for physical-properties adjustment] surface thickness reduction can also be added. This compound is effective in reducing the modulus of the hardened material at the time of making a divalent tin compound and the 1st class amine compound into a curing catalyst, and reducing stickiness of the surface. As a compound which generates a trimethyl silanol, it can be used for general trimethylsilyl ether, such as fatty alcohol and phenol, and there is an effect which hardens late, so that the ability of alcohol is strong. By changing the kind of alcohol arbitrarily, adjustment of hardenability is also possible and the trimethylsilyl ether of two or more alcohol can also be simultaneously used for the purpose. Silazanes, such as hexamethyldisilazane, can also be used. The amount of the compound used which generates a trimethyl silanol by hydrolysis has zero to 50 preferred mass part to hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer 100 mass part. In addition, organic odors, such as inorganic pigments, such as iron oxide, chrome oxide, and titanium oxide, and copper phthalocyanine blue, and Phthalocyanine Green, can be used for paints. Not only coloring but the purpose of improvement in weatherability of use of paints is effective.

[0036] (It can become a hardened material with surface appearance like a granite or granite by adding the microbody of the color of the constituent, and a different color to a constituent in order to give the design nature as a sealing material especially. It is also arbitrary to add publicly known fire retardant, an antifungal agent, etc. It is also possible to add the flattening currently used for the paint use. The hardenability constituent in this invention can be obtained by blending a hydrolytic silyl group content oxyalkylene polymer, a filler, and a curing catalyst, and blending an additive agent arbitrarily if needed further. The hardenability constituent in this invention may contain further the polymer to which a main chain contains one or more unsaturation groups in intramolecular with polyester, polycarbonate, polyacrylate, and polyolefine. When a main chain contains the polymer of polyacrylate, an adhesive property with a substrate improves. When a main chain contains the polymer of polyacrylate, an adhesive property with a substrate and weatherability improve. When a main chain contains the polymer of polyolefine, a water resisting property improves. It is also possible to combine two or more these. The hardenability constituent in this invention can be hardened with humidity. The range of curing temperature of 0-35 ** is

preferred, and its 20–25 ** is more preferred. The hardenability constituent in this invention is suitable for the use as which it can be used for a sealing material, a water blocking material, adhesives, a coating agent, etc., and the dynamic flattery nature to the sufficient cohesive force and adherend of especially the hardened material itself is required.

[0037]

[Example] Although this invention is explained based on an example (Examples 1–3, Examples 7–8) and a comparative example (Examples 4–6) below, this invention is not limited to these. The number average molecular weight of a hydroxyl group content oxalkylene polymer is a hydroxyl group conversion molecular weight calculated by the product of the molecular weight per hydroxyl group and the number of active hydrogen of an initiator which were converted from the hydroxyl group. It is asked for the hydroxyl value by the method of the JIS K1557 statement. Molecular weight distribution (M_w/M_n) took out the value of the polystyrene conversion measured with gel permeation chromatography using a tetrahydrofuran as a solvent. It asked for the total degree of unsaturation (USV) by the method of the JIS K1557 statement. The viscosity of the polymer was measured at 25 ** by the method of the JIS K1557 statement.

[0038] In the examples 1–3 of <manufacture of composite metal cyanide complex catalyst> manufacture, what dissolved the hexacyanocobalt acid potassium 4g for what dissolved the zinc chloride 10g in the water of 15mL in the water of 80mL as hexacyanocobalt acid potassium solution was used as zinc chloride solution.

(Example 1 of manufacture) It was dropped at it at 40 **, having poured potassiumhexacyano cobaltate solution on zinc chloride solution for 30 minutes. Ethylene glycol mono-t-butyl ether (henceforth ETB) 8mL, t-butyl alcohol (henceforth TBA) 72mL, and water 80mL were added after dropping, and it agitated and riped at 60 ** for 1 hour. The ** exception carried out the complex after aging, 4mL of ETB, 30mL of TBA, and water 80mL were added to the obtained complex, and the ** exception after 30-minute stirring and washing made it 10mL of ETB and 90mL of TBA were added, and after 30-minute stirring, removal was performed at 120 ** and the composite metal cyanide complex catalyst (catalyst A) dispersion liquid of concentration 7 mass % distributed to polyol were obtained.

[0039] (Example 2 of manufacture) It was dropped at it at 40 **, having poured potassiumhexacyano cobaltate solution on zinc chloride solution for 30 minutes. 24mL of ETB, 56mL of TBA, and water 80mL were added after the end of dropping, and temperature up was carried out to 60 **. The ** exception carried out the complex after 1-hour churning, 12mL of ETB, 28mL of TBA, and water 80mL were added to the obtained complex, the ** exception after 30-minute stirring made it, further, 30mL of ETB and 70mL of TBA were added, and the ** exception after 30-minute churning carried out. After carrying out reduced pressure drying until weight became fixed at 50 **, grinding was performed and the composite metal cyanide complex catalyst (catalyst B) was acquired.

[0040] (Example 3 of manufacture) It was dropped at 40 ** into zinc chloride solution, having poured potassiumhexacyano cobaltate solution for 30 minutes. Glyme 80mL and water 80mL were added after the end of dropping, and the ** exception carried out the complex after 1-hour churning at 60 **. Glyme 80mL and water 80mL were added to the obtained complex, the ** exception after 30-minute stirring made it, and the after-churning ** exception carried out. It ground after 4-hour desiccation at 80 **, and the composite metal cyanide complex catalyst (catalyst C) was acquired.

[0041] In <composition of oxalkylene polymer> (Example 1) glycerin, propylene oxide, Polyoxypropylene triol of the number average molecular weight 3000 produced by making it react (it is hereafter called PO). (It is hereafter called the triol A) Use 1120 g as an initiator and 6880 g under [PO] 22.8 g of existence of catalyst A dispersion liquid (concentration 7 mass %) is made to react. Polyoxypropylene triol of the number average molecular weight 20000, $M_w/M_n=1.28$, USV=0.011 meq/g, and viscosity 23 Pa·s was obtained. 1000 g of this polyoxypropylene triol was put into the resisting pressure container, and further, it added so that sodium might serve as a mol 1.05 times to 1 mol of hydroxyl groups, and the 28% methanol solution of sodium methoxide was agitated at 120 ** for 30 minutes. After performing a demethanol reaction under decompression, it added and 13 g of alylchloride was made to react after stirring for 1 hour. The unreacted volatile constituent was distilled off under decompression, removal refining of the mineral salt etc. which carried out the byproduct was carried out, and the end allyloxy-ized polyoxypropylene polymer was obtained. 95% of hydroxyl groups were changed into the allyloxy group from a fixed quantity of the unsaturation group. As opposed to the obtained end allyloxy-ized polyoxypropylene polymer 500g, 50mieroL addition of the xylene solution (platinum 3 mass % content) of a divinyl tetramethyl siloxane

platinum complex is done. After agitating uniformly, added 7.5 g of methyl dimethoxysilane, it was made to react at 70 ** for 5 hours, and the end methyl dimethoxy silyl group content polyoxypropylene polymer (P–1) of viscosity 24 Pa·s was obtained with light yellow.

[0042] (Example 2) Polyoxypropylene diol of the number average molecular weight 2000 [about,] produced by making PO react to dipropylene glycol. It is hereafter called the diol B) Use 970 g as an initiator and Under the existence of 22.8 g of catalyst A dispersion liquid (concentration 7 mass %, 7030 g of PO was made to react and polyoxypropylene diol of the number average molecular weight 16000, $M_w/M_n=1.17$, USV=0.009 meq/g, and viscosity 15.7 Pa·s was obtained. This polyoxypropylene diol 1000g was put into the resisting pressure reactor, and the allyl end polyoxypropylene polymer was obtained like Example 1 except adding 10.5g of allylchloride, 95% of hydroxyl groups were changed into the allyloxy group from a fixed quantity of the unsaturation group. Viscosity obtained the end methyl dimethoxy silyl group content polyoxypropylene polymer (P–2) of 16.5 Pa·s and with light yellow like Example 1 to the allyl end polyoxypropylene polymer 500g except adding 5.6g of methyl dimethoxysilane.

[0043] (Example 3) Polyoxypropylene triol of the number average molecular weight 2000 [about,] produced by making PO react to glycerin. (It is hereafter considered as the triol C) Used 1015 g as the initiator, 6985 g of PO was made to react under 1.6 g of existence of the catalyst B, and the number average molecular weight 15000, $M_w/M_n=1.17$, USV=0.009 meq/g, and viscosity obtained polyoxypropylene triol of 14.6 Pa·s, 1000 g of this polyoxypropylene triol was put into the resisting pressure reaction vessel, and the allyl end polyoxypropylene polymer was obtained like Example 1 except adding 17g of allylchloride. 95% of hydroxyl groups were changed into the allyloxy group from a fixed quantity of the unsaturation group. Viscosity obtained the end methyl dimethoxy silyl group content polyoxypropylene polymer (P–3) of 15.5 Pa·s and with light yellow like Example 1 to the allyl end polyoxypropylene polymer 500g except adding 7.8g of methyl dimethoxysilane.

[0044] (Example 4) Used 863 g of the triol A as the initiator, 7137g of bottoms PO of 1.6 g of existence of the catalyst C were made to react, and the number average molecular weight 20000, $M_w/M_n=1.37$, USV=0.032 meq/g, and viscosity obtained polyoxypropylene triol of 19.3 Pa·s, 1000 g of this polyoxypropylene triol was made to react like Example 1, and end arylation polyether was obtained. 95% of hydroxyl groups were changed into allyl ether from a fixed quantity of the unsaturation group. The obtained allyl end polyoxypropylene polymer was made to react like Example 1, and viscosity obtained the end methyl dimethoxy silyl group content polyoxypropylene polymer (C–1) of 22 Pa·s with light yellow.

[0045] (Example 5) Used 840 g of the diol B as the initiator, 7160 g under [PO] 1.6 g of existence of the catalyst C was made to react, and polyoxypropylene diol of the number average molecular weight 16000, $M_w/M_n=1.25$, USV=0.035 meq/g, and viscosity 13.8 Pa·s was obtained. This polyoxypropylene polymer was made to react like Example 2, and the allyl end polyoxypropylene polymer was obtained. 95% of hydroxyl groups were changed into the allyloxy group from a fixed quantity of the unsaturation group. The obtained allyl end polyoxypropylene polymer was made to react by the same method as Example 2, and viscosity obtained the end methyl dimethoxy silyl group content polyoxypropylene polymer (C–2) of 14.5 Pa·s and with light yellow.

[0046] (Example 6) Used 833 g of the triol C as the initiator, 7167 g of PO was made to react under 1.6 g of existence of the catalyst C, and polyoxypropylene triol of the number average molecular weight 15000, $M_w/M_n=1.30$, USV=0.027 meq/g, and viscosity 12.6 Pa·s was obtained. This polyoxypropylene triol was made to react by the same method as Example 3, and the allyl end polyoxypropylene polymer was obtained. 95% of hydroxyl groups were changed into the allyloxy group from a fixed quantity of the unsaturation group. The obtained allyl end polyoxypropylene polymer was made to react by the same method as Example 3, and viscosity obtained the end methyl dimethoxy silyl group content polyoxypropylene polymer (C–3) of 13.5 Pa·s and with light yellow. In Examples 1–6, M_w/M_n of the name of the number average molecular weight of the catalyst used for manufacture of a hydroxyl group end polymer and a hydroxyl group end polymer, USV (unit: meq/g) of a hydroxyl group end polymer, and the polymer obtained eventually and this polymer is shown in Table 1.

[0047]

[Table 1]

例	水溶性接着剤混合物	繊維の付着方法		
触媒	数平均分子量	UV	名稱	Mw/Mn
1 A	200,000	0.011	P-1	1. 2.8
2 A	160,000	0.009	P-2	1. 1.7
3 B	160,000	0.019	P-3	1. 1.7
4 C	200,000	0.032	C-1	1. 3.7
5 C	160,000	0.036	C-2	1. 6
6 C	160,000	0.027	C-3	1. 3.0

[0048] (Physical properties and hardenability examination) The following examination was done about the polymer P-1 to P-3, and C-1 to C-3.

(1) 0.5g of dibutyltin bisacetylacetone is added to physical-properties examination each polymer 100g. After kneading well and deforming under decompression, slush into a mold and 50**. Neglect it for one week and it was made to harden under 65% humidity conditions, and it pierced to the dumbbell-like No. 3 type given in JIS K6301 (the vulcanized gum physical-test method), the specimen was created, physical-properties measurement by hauling examination was performed, and ductility was measured at the time of an elastic modulus and a fracture at the time of 50% hauling. A result is shown in Table 2.

(2) Measuring the viscosity change with a viscosity meter, after carrying out addition mixing of 20 g of the di-2-ethylhexyl phthalate, adding the water 0.2g and 0.2 g of dibutyl tin bisacetylacetone to hardenability examination each polymer 50g and agitating uniformly to it, the hardening action was observed and the geling time was measured. A result is shown in Table 2.

[0049]

[Table 2]

例	1	4	2	5	3	6
屈筋体	P-1	G-1	P-2	C-2	P-3	C-3
屈筋強度(N/mm)	2.8	2.8	1.3	1.2	2.2	2.2
伸長率(%)	220	240	310	320	250	260
引張強度(g)	3.0	4.0	6.0	6.0	4.0	5.5

[0050] Since a cure rate becomes quick, a hydrolytic silyl group content polymer like this invention needs to compare the polymers of the same elastic modulus under the conditions, so that the elastic modulus of a hardened material is so large that there are many the end functional groups. Therefore, when the cure rate of the polymer P-1, C-1 and P-2, C-2, P-3, and C-3 is measured, as shown in Table 2, it turns out that it has the feature that the polymer of this invention has a conventionally quick cure rate as compared with a publicly known polymer.

(Example of combination) To the polymer of this invention, the additive agent a filler and generally [others] known was added and kneaded, and the hardenability constituent was manufactured. The used main raw materials are as follows. Colloid calcium carbonate : The product made from Takehara Chemical Industry, trade name neo light SP-T, Heavy calcium carbonate : The product made from Shiroishi Calcium Industry, trade name HOWAITON SB, Fatty-acid-amide system thixotropy grant agent : Made in Kusumoto Chemicals, trade name DISUPARON 6500, made in benzotriazol system ultraviolet ray absorber:Tiba Speciality Chemicals, Trade name tinuvin 327 hindered amine light stabiliser : The Asahi Denka Kogyo K.K. make, Trade name LA-63P, a hindered phenolic antioxidant : The Ouchi Shinko Chemical make, Trade name NOKURAKKI NS-6, epoxy plasticizer:4,5-epoxy cyclohexane-1,2-di-carboxylate 2-ethylhexyl ester, The New Japan Chemical Co., Ltd. make, trade name SANSO sizer EPS, a hydrogenation castor oil system thixotropy grant agent : Made in Kusumoto Chemicals, Trade-name DISUPARON 305, the multivalent acrylate of photoreactive compound polyester polyol, the Togosei make, trade-name ARONIKUSU M8060, an acrylonitrile-series resin hollow body: The Matsumoto Yushi-Seiyaku make, trade name Matsumoto microsphere F-80GCA, [0051] (Example 7) 100 g of the polymer P-1, the colloid calcium carbonate 100g, the heavy calcium carbonate 30g, The titanium oxide 5g, 30 g of polyoxypropylene triol (molecular weight 8000), A fatty-acid-amide system thixotropy grant agent, 1 g of 3-(2-aminoethyl amino) propyltrimethoxysilane, 1 g of 3-glycidylmethoxypropyl trimethoxysilane, the benzotriazol system ultraviolet ray absorbent 1g, 1 g of hindered amine light stabilisers, the hindered phenolic antioxidant 1g. The tetraethyl silicate 0.5g and 0.5 g of vinyl trimetoxysilane are kneaded. After adding 2 g of dibutyltin bisacetylacetone, when mixed still more uniformly, it was considered as the hygroscopic surface-moisture hardenability constituent, the masonry joint of the wooden floor of the ceramic industry system sliding board of a housing outer wall was filled up promptly and it was neglected under opening among the atmosphere, it hardened

and became an elastic body.

[0052] (Example 8) 90 g of the polymer P-1, 10 g of the polymer P-2, the tung oil 5g, The trimethylolpropanetris trimethylsilyl ether 1g, 0.3 g of phenyltrimethoxysilane, The colloid calcium carbonate 75g, the heavy calcium carbonate 75g, the titanium oxide 5g, 3 g of 2-ethylhexyl phthalate, the epoxy plasticizer 25g, and the tinuvin 305, The polyfunctional acrylic ester system compound 5g, the benzotriazol system ultraviolet ray absorber 1g, 1 g of hindered amine light stabilisers, the hindered phenolic antioxidant 1g, and the acrylonitrile series resin hollow bodies 2 and 5g were kneaded, and also the mixture of two copies of 2-ethylhexanoic acid tin and the lauryl amine 0 and 5g, was added and kneaded, it was made uniform, and the hardenability constituent was obtained. When this hardenability constituent was promptly filled up with and neglected to the masonry joint between the concrete slabs of a building outer wall, the flexible elastic body was obtained.

[0053] [Effect of the Invention] The polymer obtained by the manufacturing method of this invention has conventionally the feature that a cure rate is quick, compared with a publicly known polymer. The hardenability constituent which makes this a raw material is suitable for a sealing material, adhesives, etc.

[Translation done.]